

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

ETUDE DU POUVOIR ROTATOIRE DES CRISTAUX-LIQUIDES CHOLESTERIQUES

INTERPRETATION DES DISCONTINUITES DE GRANDJEAN

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par René C A N O

Maître-Assistant de Minéralogie-Cristallographie

Soutenue le 13 octobre 1966 devant la Commission d'examen

JURY : M. P. CHATELAIN, Professeur

Président

M^{lle} G. CAUQUIL, Professeur

M. J. FALGUEIRETTES, Professeur

} Assesseurs

M. J. WYART, Membre de l'Institut,
Professeur à la Sorbonne,

Invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

***ETUDE DU POUVOIR ROTATOIRE
DES CRISTAUX-LIQUIDES CHOLESTERIQUES***
INTERPRETATION DES DISCONTINUITES DE GRANDJEAN

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par **René C A N O**

Maître-Assistant de Minéralogie-Cristallographie

Soutenue le octobre 1966 devant la Commission d'examen

JURY : M. P. CHATELAIN, Professeur

Président

M^{lle} G. CAUQUIL, Professeur

M. J. FALGUEIRETTES, Professeur

} Assesseurs

M. J. WYART, Membre de l'Institut,
Professeur à la Sorbonne,

} Invité

FACULTE DES SCIENCES
DE
MONTPELLIER

LISTE DES PROFESSEURS

DOYEN : B. CHARLES

ASSESSEURS : R. JOUTY - J. FALGUEIRETTES

DOYEN HONORAIRE : P. MATHIAS

PROFESSEURS HONORAIRES : R. JACQUES E. TURRIERE J. GRANIER
M. CASTERAS J. SOULA
E. CARRIERE G. DENIZOT

PROFESSEURS TITULAIRES :

M. MOUSSERON	Chimie Organique
M. L. EMBERGER	Botanique
M. Ch. BOUHET	Physique
M. P. MATHIAS	Zoologie et Biologie Générale
M. J.P. ROIG	Physique
M. P. CHATELAIN	Minéralogie & Cristallographie
Mlle O. TUZET	Zoologie
Mlle G. CAUQUIL	Chimie
M. G. COUCHET	Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN	Chimie - Physique
Mlle A.M. VERGNOUX	Physique
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. J. RABINOVITCH	Physique (C.S.U.P.)
M. E. KAHANE	Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU	Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES	Mathématiques Pures
M. J. MOTTE	Biologie Végétale
M. R. JOUTY	Physique
M. P. DUMONTET	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie Animale
M. A. CASADEVALL	Chimie Organique

M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. A. POTIER	Chimie Minérale
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie & Cristallographie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CHRISTOL	Chimie (E.N.S.I.)
M. A. MARTINEAU	Mathématiques

PROFESSEURS SANS CHAIRE :

Mme M.L. de POUCQUES	Botanique (C.S.U.P.)
M. P. MURAOUR	Géophysique Appliquée
Mme M. LAFON	Mathématiques
M. M. MATTAUER	Géologie
M. G. TOURNE	Chimie
M. L. EUZET	Zoologie (C.S.U.P.)
M. J. REMY	Géologie
Mme G. VERNET	Biologie Animale
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. P. DEMANGEON	Géologie
M. A. BONNET	Botanique
M. A. SAVELLI	Physique
M. G. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. J.P. LAFON	Mathématiques
Mme Ch. DUBOUL-RAZAVET	Géologie (C.S.U.P.)
M. E. GROUBERT	Physique
Mme H. GUASTALLA	Biologie Physico-Chimique

MAITRES DE CONFERENCES :

M. A. STEINER	Psychophysiologie
M. G. LAMATY	Chimie
M. R. GAUFRES	Chimie
M. F. PROUST	Géologie
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. R. MARTY	Physiologie Animale
M. M. MAURIN	Chimie
M. J.J. SOULIER	Chimie (C.S.U.P.)
M. J. PARIS	Biologie Animale (C.S.U.P.)
Mlle A. BAILLETTE	Mathématiques (C.S.U.P.)
M. N. ROBY	Mathématiques (C.S.U.P.)
M. P. MOLINO	Mathématiques
Mlle N. PIREYRE	Physiologie Végétale
M. L. CECCHI	Physique
M. F. DURAND	Chimie (C.S.U.P.)
M. G. BOUGNOT	Physique
M. Y. GUITTON	Physiologie Végétale (C.S.U.P.)
M. F. BOMBRE	Physique (C.S.U.P.)

CHARGES D'ENSEIGNEMENT :

M. LEFRANC M.	Mathématiques
M. STURER A.	Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL :

M. E. SIAU

A mon Maître

Monsieur P. CHATELAIN

Professeur à la Faculté
des Sciences.

A la mémoire de mon Père

A ma mère

A ma femme

A mon fils

A tous les miens

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Minéralogie et de Cristallographie de la Faculté des Sciences de Montpellier, sous la direction de Monsieur le Professeur P. CHATELAIN.

Je voudrais l'assurer de mon attachement et lui témoigner ma profonde gratitude. L'aide que je savais devoir trouver au près de lui en toutes circonstances, a été pour moi le plus précieux des encouragements.

J'exprime ma respectueuse reconnaissance à Monsieur le Professeur J. WYART, Membre de l'Institut, Directeur du laboratoire de Minéralogie et Cristallographie de la Sorbonne pour l'honneur qu'il me fait en voulant bien se joindre à mon Jury de thèse.

Je suis heureux de pouvoir remercier Mademoiselle le Professeur G. CAUQUIL qui a bien voulu m'accueillir pendant plus d'un an dans son laboratoire pour me permettre de préparer une partie des produits utilisés dans ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur FALGUEIRETTES J., pour tous les conseils qu'il m'a aimablement donnés et pour la confiance qu'il m'a toujours accordée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur le Professeur A. CASADEVALL : alors qu'il était Chef de Travaux Pratiques dans le Service de Mademoiselle le Professeur G. CAUQUIL, il a accepté de me prendre en charge et a guidé la partie chimique de mon travail.

J'adresse mes remerciements à tous les membres du laboratoire, techniciens et chercheurs et en particulier à Madame BRUNET-GERMAIN pour leur collaboration et l'aide amicale qu'ils m'ont toujours apportées.

I N T R O D U C T I O N

En 1951, H1 De VRIES, reprenant les travaux de Ch. MAUGUIN (1911) sur les lames nématiques hélicoïdales, publiait dans les Acta Crystallographica une théorie qui permet de décrire convenablement le comportement optique des cristaux-liquides cholestériques. Elle explique le fort pouvoir rotatoire des préparations cholestériques homogènes considérées comme un empilement hélicoïdal de lamelles biréfringentes et elle prévoit la réflexion sélective sans faire intervenir ce qu'on appelle les plans de GRANDJEAN (1921) ; ce dernier point est important car ces plans tiraient la meilleure justification de leur existence du rôle qu'on leur attribuait dans cette réflexion.

De VRIES mentionnait en conclusion de son article que des recherches étaient en cours pour vérifier sa théorie, si possible quantitativement. A notre connaissance au-

cun résultat n'a été publié ni par lui, ni par ses collaborateurs.

Nous avons entrepris une vérification de cette théorie sur le pouvoir rotatoire en la limitant au cas où le pas de l'empilement est supérieur à la longueur d'onde réfléchie sélectivement ; cette condition et la nécessité de connaître certains paramètres ont conduit à utiliser, plutôt qu'une série de corps purs, des mélanges binaires de diverses teneurs. Ensuite nous nous sommes intéressés aux "plans" de GRANDJEAN.

Des mises au point de l'état des recherches publiées par FRIEDEL (1922), MAUGUIN (1934), CHATELAIN (1954), BROWN et SHAW (1957) décrivent les propriétés des cristaux-liquides et donnent une abondante bibliographie ; le premier chapitre de notre travail rappelle simplement les propriétés des cristaux-liquides qui seront utiles et s'il semble insister sur les nématiques c'est que ces derniers, proches des cholestériques mais jouissant d'une organisation plus simple, permettent de mieux comprendre leur structure.

Le deuxième chapitre décrit les méthodes et techniques utilisées.

Le troisième chapitre, a trait à la fabrication de corps donnant une phase cholestérique, sans être dérivés du cholestérol, appartenant à une même famille et iso-

mères : les p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle.

Le quatrième et le cinquième chapitres donnent les résultats expérimentaux concernant respectivement les mélanges de p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle et les mélanges de p-azoxyphénétol et de benzoate de cholestérol.

Le sixième chapitre est consacré à l'interprétation des résultats et à un essai de vérification quantitative de la théorie de De VRIES sur le pouvoir rotatoire.

Le septième chapitre traite des "plans" de GRANDJEAN, que nous remplacerons par les discontinuités ou cloisons de GRANDJEAN.

CHAPITRE I

DEFINITIONS ET PROPRIETES ESSENTIELLES

DES CRISTAUX-LIQUIDES.

I-1 QU'EST-CE QU'UN CRISTAL-LIQUIDE ?

Amené par fusion à l'état liquide, le benzoate de cholestérol présente dans ce nouvel état des propriétés physiques étonnantes dont la manifestation la plus immédiate est une forte anisotropie optique. Ce n'est qu'à une température plus élevée que, par une sorte de nouvelle fusion, il devient liquide isotrope. Dans le domaine délimité par les deux points de fusion, il conserve une organisation intermédiaire entre la rigoureuse périodicité cristalline et le chaos absolu de l'état liquide. LHEMANN, abusé par une fausse définition du cristal, pour lui milieu homogène spontanément anisotrope, crût voir dans cet état le premier cristal liquide.

Prise dans son sens littéral, cette expression est doublement inexacte. En premier lieu, on ne trouve jamais dans les cristaux liquides ce qui caractérise le cristal vrai, c'est-à-dire un ensemble de propriétés vectorielles discontinues ; ensuite, quelques corps présentent à l'état solide un arrangement structural type cristal liquide. FRIEDEL (1922) proposa de remplacer cette dénomination par celle d'état mésomorphe dont l'étymologie souligne la place qu'occupent ces états entre le cristal et la matière amorphe. Les deux appellations s'emploient concurremment ; pour ôter quelque peu d'ambiguïté à la première, nous l'écrirons cristal-liquide.

On ignore toujours pour quelles raisons quelque trois mille corps donnent par fusion ou parfois par dissolution des cristaux-liquides. Il apparaît simplement que leur molécule doit être rigide, de forme allongée et d'après GRAY (1962) présenter en général des dipôles aux extrémités ou au centre ; aussi appartiennent-ils tous à la chimie organique et spécialement à la série aromatique, les noyaux benzéniques donnant des assemblages moins déformables que les longues chaînes aliphatiques.

On distingue de façon certaine deux types d'états mésomorphes, le smectique et le nématique. Un troisième type, le cholestérique, que l'on décrit séparément car il possède des propriétés singulières, semble n'être en fait qu'une forme particulière du nématique. Certains corps présen-

tent un seul état mésomorphe ; d'autres donnent deux états mésomorphes successifs c'est-à-dire smectique puis nématique ou bien smectique puis cholestérique. Ceci appelle trois précisions importantes :

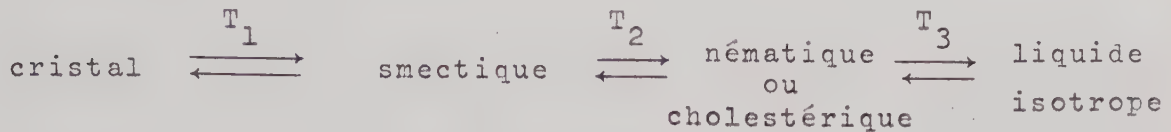
a) Les états mésomorphes sont de véritables phases. Le passage d'une phase à une autre depuis le cristal jusqu'au liquide isotrope lorsqu'on élève la température se fait de façon discontinue, à température définie, les phases mésomorphes étant, le cas échéant, aussi nettement séparées l'une de l'autre qu'elles le sont du cristal ou du liquide isotrope. Au refroidissement et aux mêmes températures, si l'on excepte quelques surfusions toujours possibles comme lors des cristallisations ordinaires, on assiste aux transformations inverses. Parfois métastable, la phase cristal-liquide ne se manifeste qu'en surfusion.

b) Parmi tous les cristaux-liquides, aucun ne donne les phases nématiques et cholestériques. Ce fait est déjà une présomption favorable à l'hypothèse d'un même état sous deux formes.

c) Dans le cas de pluralité d'états mésomorphes, la phase smectique s'observe toujours à une température inférieure à celle à laquelle se manifeste la phase nématique ou cholestérique.

Il en résulte que les transformations qu'un

corps cristal-liquide est susceptible de subir se résumant schématiquement comme suit, l'une des étapes intermédiaires pouvant ne pas exister :



Si la phase mésomorphe est obtenue sans précaution spéciale, que ce soit à partir du cristal ou du liquide isotrope, la masse fluide est formée d'une juxtaposition désordonnée de petits domaines semblables à l'agrégat de microcristaux d'une poudre cristalline. On parle par analogie de poudre cristal-liquide et on décrit son aspect sous le terme de texture. A l'intérieur des petits domaines, l'arrangement des molécules obéit à des règles définies, en général les mêmes, pour tous les domaines ; chacun d'eux constitue un monocristal-liquide et leur arrangement interne est une structure.

I-2 ETAT SMECTIQUE.

Dans cet état, le plus proche du solide, les longues molécules sont rangées en strates parallèles contiguës à l'intérieur desquelles elles se meuvent librement, en maintenant leur direction d'allongement (appelée aussi axe de la molécule) perpendiculaire à la surface de séparation des strates.

Lorsque le cristal-liquide a été fondu entre deux lames de verre, la préparation est généralement divisée en domaines appelés domaines focaux car on distingue dans chacun une ellipse et une branche d'hyperbole liées par une relation de focalité ; les surfaces des strates sont dans ce cas des cyclides de DUPIN. L'étude aux rayons X montre sans équivoque que la stratification est monopériodique et que la distance réticulaire correspond à la longueur de la molécule donnée par les chimistes (de l'ordre de 20 à 40 Å).

(M. De BROGLIE et Ed. FRIEDEL , 1923).

Cette stratification se manifeste plus nettement lorsqu'on fait fondre le cristal-liquide sur un plan très propre ; la masse liquide s'étale en une goutte plate formée de gradins dont les hauteurs inégales sont toujours des multiples de la distance réticulaire trouvée dans la texture à coniques focales. Les molécules sont donc orientées avec leur direction d'allongement perpendiculaire au support et la normale à ce plan est statistiquement axe d'isotropie pour le milieu. Ceci explique que tous les monocristaux smectiques soient uniaxes positifs.

I-3 ETAT NEMATIQUE.

I-3-1 Structure .

Les molécules sont beaucoup plus libres dans leurs mouvements. Elles ont tendance à placer leur

direction d'allongement parallèle les unes aux autres et peuvent se déplacer en tous sens en gardant cette même orientation. En fait, il s'agit simplement d'une orientation moyenne car sous l'effet de l'agitation thermique les molécules oscillent autour de leur position d'équilibre. Un domaine dans lequel toutes les molécules ont, en moyenne leur direction d'allongement parallèle à une même direction constitue un monocristal liquide. Cette direction est pour le monocristal nématique celle de son axe optique ; les nématiques sont aussi uniaxes positifs. On peut voir, souvent même dans les plus belles préparations, des singularités optiques ayant l'aspect de fils ; autour de ces fils, les molécules rayonnent. Divers facteurs, parmi lesquels les parois, influent sur l'orientation des nématiques.

I-3-2 Influence des parois sur l'orientation.

Lorsqu'après avoir soumis les lames de verre à un nettoyage énergique, comme celui indiqué plus loin, on fait pénétrer le cristal-liquide par capillarité, les molécules s'orientent avec leur direction d'allongement perpendiculaire aux lames.

Si après avoir fait fondre entre deux lames de verre une petite quantité d'un corps nématique (du p-azoxyphénétol par exemple) on le laisse recristalliser, on obtient une préparation dont l'aspect au microscope polarisant rappelle celui d'une préparation pétrographique. Portée ensuite

à l'état mésomorphe, la préparation est divisée en monocristaux-liquides ayant les mêmes limites que les cristaux solides qui leur ont donné naissance. Si l'on fait passer ensuite la préparation à l'état isotrope, lorsqu'on revient à l'état mésomorphe, les mêmes domaines réapparaissent avec les mêmes contours et les mêmes orientations. Mieux même, si l'on fait glisser le couvre-objet on voit les limites se dédoubler en deux figures superposables dont l'une reste liée à la lame inférieure tandis que l'autre suit le plan de verre supérieur dans ses déplacements. Il semble difficile d'interpréter ces faits autrement qu'en admettant l'existence de pellicules de molécules -sans préjuger de leur nature- adhérentes aux parois des lames. Certains chercheurs ont même pensé que toutes les propriétés siégeaient dans ces pellicules et qu'entre-elles le liquide était isotrope. MAUGUIN (1911) a montré que toute la masse liquide participe aux phénomènes. Les molécules s'orientent mutuellement à partir de celles en contact avec les parois et celles qui passent d'un monocristal-liquide à un autre adoptent instantanément l'orientation de leur nouveau domaine.

I-3-3 Les lames hélicoïdales de MAUGUIN (1911).

Tant que les parois n'ont subi aucun déplacement relatif, les pellicules adhérentes opposées exercent des actions concordantes. Si l'on superpose des pellicules adhérentes d'orientation différente, par exemple par rota-

tion du couvre-objet par rapport au porte-objet, les parois imposent un arrangement particulier au milieu. Les molécules prennent une orientation progressivement variable dans l'épaisseur de la lame et raccordent les pellicules adhérentes antagonistes par un empilement hélicoïdal. Elles réalisent cette jonction par la torsion minimale de sorte que l'enroulement change de sens lorsque l'angle des directions d'allongement des molécules en contact avec les parois dépasse 90° ; pour la même raison, un angle de 180° correspond à une torsion nulle. Le pas de l'empilement hélicoïdal est toujours très grand par rapport aux longueurs d'ondes lumineuse puisqu'il est au moins égal à quatre fois l'épaisseur de la lame. Les lames hélicoïdales combinent étrangement la biréfringence et le pouvoir rotatoire ; la théorie établie par MAUGUIN en rend bien compte.

I-4 ETAT CHOLESTERIQUE.

I-4-1 Généralités.

On l'appelle ainsi car la plupart de ses représentants sont des esters du cholestérol. Il n'y a là rien d'exclusif ni de caractéristique ; le p-cyanobenzalamino-cinnamate de méthyl-2-butanol est en effet, l'un des éléments les plus typiques du groupe alors que certains dérivés mésomorphes du cholestérol n'ont pas de phase cholestérique. Tous les corps cholestériques possèdent un carbone asymétrique dans leur molécule. Les cholestériques présentent deux textures

différentes : la texture à petites plages et la texture à "plans". Ils apparaissent généralement spontanément sous la texture à petites plages dans lesquelles on a cru voir des coniques focales, mais il suffit de provoquer un léger mouvement dans le liquide pour entraîner un changement de texture ; la préparation se transforme alors en une lame monocristal-liquide homogène qui montre en lumière convergente la figure d'un uniaxe négatif taillée perpendiculairement à l'axe. Seules ces lames homogènes permettent d'étudier les trois propriétés essentielles des cholestériques, c'est-à-dire, les "plans" de GRANDJEAN, la réflexion sélective et le pouvoir rotatoire.

I-4-2 Principales propriétés optiques.

I-4-2-1 Les "plans" de GRANDJEAN (1921)

La stratification n'est visible que dans les préparations en forme de coin et particulièrement lorsque le produit a été fondu dans une fente de clivage de mica. On distingue, au microscope, des lignes fines dessinant des courbes de niveau qui semblent être l'intersection par une face du support cristallin d'une famille de plans équidistants et parallèles à l'autre face. Ils sont très nets dans les zones de faible épaisseur et visibles surtout en lumière polarisée.

Ils apparaissent plus difficilement entre verre et leurs bords sont alors discontinus et déchiquetés.

L'équidistance des "plans" est très différente de l'épaisseur des strates smectiques ; elle se mesure en μ et non plus en $\text{\AA}$. Elle varie avec la température mais l'importance et le sens de la variation dépendent des produits et dans le cas des mélanges, de la teneur.

L'existence des "plans" pose quelques énigmes ; nous reviendrons plus longuement sur ce sujet (chapitre VII). La meilleure justification de leur réalité est l'explication partielle qu'ils permettent de la réflexion sélective.

I-4-2-2 La réflexion sélective.

Eclairée en lumière blanche, une lame cholestérique homogène apparaît colorée par réflexion. La lumière réfléchie n'est pas monochromatique mais appartient à une étroite bande spectrale $\lambda_1 - \lambda_2$ présentant un maximum très caractérisé d'intensité pour la longueur d'onde moyenne λ . La lumière réfléchie est polarisée circulairement et le sens de rotation fait classer les corps cholestériques en deux groupes, les dextres et les sénestres. Un corps dextre réfléchit les vibrations circulaires droites de fréquences $\nu_1 - \nu_2$ qui restent droites après réflexion et laisse passer sans les affecter les vibrations circulaires gauches (FRIEDEL et ROYER 1922). L'inverse se produit pour les corps sénestres. Cette réflexion est anormale comparée à la réflexion sur le verre qui transforme une vibration circulaire droite en une

vibration circulaire gauche et réciproquement. Pour un corps pur ou un mélange de teneur définie, la longueur d'onde réfléchie sélectivement dépend de la température et de l'angle d'incidence. Généralement elle croît quand la température s'abaisse mais le déplacement peut être plus ou moins accentué ; très stable dans certains cas, elle traverse dans d'autres tout le spectre visible et disparaît dans l'ultraviolet et l'infrarouge. Elle varie toujours dans le même sens que l'équidistance des "plans" de GRANDJEAN.

Elle est maximale, λ_0 , quand le rayon incident et la direction d'observation sont tous deux normaux à la lame ; s'ils sont équi-inclinés et font l'angle i avec la normale, elle suit très approximativement la loi $\lambda = 2d n \cos i$, dans laquelle n représenterait l'indice moyen du milieu et d l'équidistance de plans réflecteurs. Les "plans" de GRANDJEAN sont susceptibles de jouer ce rôle. Lorsqu'il découvrit les plans dans le cyanobenzalaminocinnamate de méthyl-2-butanol, GRANDJEAN trouva leur équidistance égale à $0,2 \mu$ environ et λ_0 à $0,62 \mu$; il en résulte pour n la valeur très plausible de 1,6. On aurait donc une réflexion sélective type BRAGG ou analogue à celle obtenue avec les plaques de photographie en couleur de LIPPMANN.

I-4-2-3 Le pouvoir rotatoire.

Le pouvoir rotatoire spécifique atteint des valeurs très élevée (plusieurs milliers de degrés par

millimètre) sans commune mesure avec celles des liquides ordinaires. Son sens s'inverse de part et d'autre d'une longueur d'onde qui coïncide avec la longueur d'onde réfléchie sélectivement avec le maximum d'intensité, c'est-à-dire, λ_0 pour une onde plane se propageant suivant l'axe optique. De λ_0 vers les petites longueurs d'onde, il est droit pour un corps dextre, gauche pour un sénestre. Lorsque λ_0 est rejetée dans l'I.R. ou l'U.V. le pouvoir rotatoire conserve le même sens dans tout le spectre visible.

Loin de la longueur d'onde d'inversion, la dispersion de pouvoir rotatoire est normale : le pouvoir rotatoire spécifique croît quand λ diminue. Au voisinage de λ_0 , il croît rapidement en valeur absolue mais MATHIEU (1938) a montré qu'il s'inverse en passant par une valeur nulle. Dans cette dernière région les vibrations émergentes sont fortement elliptiques ; l'ellipticité prend la valeur 1 pour λ_0 lorsque l'épaisseur atteint quelques μ et cette épaisseur est d'autant plus grande que le pouvoir réflecteur est plus faible.

I-4-3 La structure du monocristal cholestérique.

Bien que tous les corps cholestériques possèdent un carbone asymétrique dans leur molécule, il est hors de doute que leurs propriétés et particulièrement le pouvoir rotatoire ne sont pas des propriétés spécifiquement molé-

culaires mais qu'elles découlent d'une structure particulière imposée par cette dissymétrie.

En premier lieu, les corps cholestériques amenés à l'état liquide non mésomorphe, que ce soit par dissolution ou par fusion isotrope, présentent un pouvoir rotatoire spécifique d'une grandeur tout à fait normale (SCHENK 1909).

D'autre part, il suffit d'ajouter dans de très faibles proportions un cholestérique ou un corps actif non mésomorphe à un corps nématique pour qu'à l'état cristal-liquide la phase cholestérique se substitue à la phase nématique (LEHMANN 1900) ; le pouvoir rotatoire d'un tel mélange diminue quand la teneur en corps actif augmente (FRIEDEL 1923).

Enfin, pour certaines proportions, le mélange d'un corps dextre et d'un corps sénestre peut se présenter de part et d'autre d'une température t comme dextre puis sénestre, en passant par un état intermédiaire nématique.

Alors que la texture à petites plages et la stratification en "plans" de GRANDJEAN rapprochent les cholestériques des smectiques, ces deux derniers faits les apparentent aux nématiques. Pour FRIEDEL (1923) l'état cholestérique n'est qu'une manière d'être particulière de l'état nématique : c'est la forme que prend le corps nématique lorsqu'il possède la dissymétrie énantiomorphe par suite de la configuration de sa molécule ou l'addition d'une substance dissymétrique étran-

gère.

Par une certaine analogie, on attribue aux lames homogènes cholestériques une structure hélicoïdale semblable à celle des plages tordues de MAUGUIN : pour expliquer la valeur élevée du pouvoir rotatoire, la torsion ne doit plus être limitée à 90° quelle que soit l'épaisseur mais doit atteindre et même dépasser 1.000 tours par millimètre. La lame homogène cholestérique serait constituée par un empilement de lamelles biréfringentes dont l'orientation varierait progressivement d'une face à l'autre. Dans le plan de chaque lamelle, les longues molécules, couchées horizontalement, auraient leurs directions d'allongement parallèles les unes aux autres à l'agitation thermique près. Chaque torsion de π correspondrait à une strate, de sorte que le pas de l'empilement hélicoïdal serait égal au double de l'équidistance des "plans" de GRANDJEAN. Ces "plans" seraient donc normaux à l'axe hélicoïdal, et c'est lorsque la lumière se propage suivant cet axe que nous observons le pouvoir rotatoire.

CHAPITRE II

PREMIERE PARTIE

MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE

II-1 GENERALITES.

Quand on parle de mesure de pouvoir rotatoire, qu'il s'agisse de pouvoir rotatoire naturel ou de pouvoir rotatoire magnétique, on pense à la détermination avec précision de l'angle dont a tourné une vibration rectiligne après la traversée d'une épaisseur toujours connue et relativement grande du corps étudié.

Les difficultés sont inversées dans le cas des cristaux-liquides cholestériques et nous sommes ramenés à un problème de mesures des épaisseurs à cause de leurs très petites valeurs. En effet, si le très grand pouvoir rotatoire spécifique de ces corps fait que la rotation est généralement de l'ordre de plusieurs tours, il est par contre généralement im-

possible d'obtenir une préparation exempte d'irrégularités de structure dès que son épaisseur atteind une centaine de μ .

Il faut aussi que cette épaisseur soit déterminable à tout instant, à chaud, la préparation étant à l'état liquide ; une mesure faite après passage à l'état solide serait douteuse à cause de déformations toujours possibles au moment de la cristallisation.

Nous satisferons à toutes ces conditions en utilisant une préparation d'épaisseur variant suivant une loi connue (depuis de très faibles valeurs) et nous évaluerons le pouvoir rotatoire spécifique en déterminant par quelles variations d'épaisseur sont entraînées des variations de π , 2π etc... de la rotation.

II-2 PREPARATIONS.

On fait fondre le corps cholestérique entre un plan de verre et une lentille cylindrique plan convexe dont le rayon de courbure a été déterminé par la méthode des "anneaux" de NEWTON.

Les plans de verre sont des carrés de 30 mm de côté. Les dimensions des lentilles (20 mm de hauteur de génératrice et 25 mm dans la direction perpendiculaire) excèdent largement celles du champ afin que les bords de celui-ci soient toujours loin des limites de la préparation et ne subissent aucune perturbation de leur fait.

Les rayons de courbure ont été choisis dans une gamme allant de 40 à 110 mm suivant le titre du mélange étudié c'est-à-dire, suivant la valeur du pouvoir rotatoire spécifique et l'aptitude du produit à donner des monocristaux-liquides homogènes.

Les lames (plan et lentille) doivent être d'une propreté rigoureuse. Après avoir séjournées soit dans un mélange acide nitrique-alcool éthylique, soit dans un mélange sulfochromique, elles sont rincées à l'eau distillée puis plongées dans une solution très légèrement alcaline et rincées à nouveau à l'eau distillée d'abord, bi-distillée ensuite. Avec des lames, ainsi nettoyées, on obtient des préparations cholestériques homogènes jusqu'à des épaisseurs d'une centaine de μ , l'axe hélicoïdal étant normal au plan de verre.

Les lames sont introduites dans un petit four électrique.

II-3 FOUR.

Il doit être d'un encombrement minimum pour pouvoir être glissé facilement dans un montage optique, en particulier entre l'objectif et la platine d'un microscope et il doit assurer un chauffage stable et uniforme.

Le bloc chauffant est constitué par une petite boîte cylindrique de 90 mm de diamètre et de 25 mm de hauteur. Une résistance électrique de 100 Ω environ, isolée par du mica ,

est répartie en deux enroulements montés en série et logés l'un dans le fond, l'autre dans le couvercle. Le centre du fond comme celui du couvercle, est percé d'un trou recouvert par une lamelle de verre pour laisser passer la lumière.

L'horizontalité du four est réalisée grâce à trois vis calantes. Bien que le four soit en métal bon conducteur de la chaleur, pour éliminer le risque de surchauffe locale, le plan de verre inférieur support de la préparation n'est pas placé en contact direct avec le fond mais repose sur de petites cales de feutre.

La température est indiquée par un thermomètre à mercure dont le réservoir est placé le plus près possible de la préparation et toujours de la même façon grâce à un tube guide. Il est impossible de placer des thermocouples dans la préparation ; par leur présence, ils perturberaient la structure cristal-liquide.

Pour soustraire le four à des variations accidentelles de température dues à des courants d'air, il est enfermé dans une enceinte cylindrique en amiante ; dans ces conditions, il suffit pour avoir un régime stable, d'alimenter le four avec du courant stabilisé par un régulateur. Entre la résistance chauffante et le régulateur, un ampèremètre de contrôle et un autotransformateur permettent d'obtenir la température désirée par un choix précis et souple de l'intensité.

II-4 MESURE DU POUVOIR ROTATOIRE.

Nous avons utilisé deux modes opératoires.

II-4-1 Monochromateur - microscope polarisant.

Nous disposons d'un monochromateur LEITZ assez lumineux et d'un microscope de même origine, à polariseur et analyseur tournants.

II-4-1-1 Principe.

Examinée en lumière monochromatique et parallèle c'est-à-dire, avec un objectif de faible grandissement et de grande distance frontale, une préparation cholestérique telle que nous l'avons décrite plus haut, montre une série de franges noires parallèles aux génératrices. En raison de la courbure de la lentille cylindrique les franges sont de plus en plus serrées et fines lorsqu'on s'éloigne du centre du champ. Entre nicols croisés ce centre n'est jamais noir mettant ainsi en évidence l'absence de contact entre la lentille et le plan par suite de l'existence entre-eux d'une pellicule d'épaisseur e de substance mésomorphe. La $k^{\text{ième}}$ frange noire et sa symétrique dessine le lieu des points pour lesquels la rotation de la vibration lumineuse est égale à $k\pi$; la mesure avec un micromètre oculaire, de l'écartement de ces deux franges, permet si l'on connaît le grandissement du microscope, de calculer l'épaisseur correspondante à la quantité e près. Pour

éliminer cette inconnue et pouvoir calculer le pouvoir rotatoire, il faut procéder à une nouvelle mesure pour un autre couple de franges et opérer par différence.

La rotation de l'un ou l'autre des nicols permet de trouver le sens du pouvoir rotatoire. Les franges se déplacent vers les épaisseurs croissantes lorsque l'on tourne l'analyseur dans le sens du pouvoir rotatoire. Le phénomène est inversé si l'on agit sur le polariseur.

II-4-1-2 Avantages et inconvénients.

Cette méthode de mesure présente le grand avantage de permettre le contrôle permanent de l'état de préparation. Par exemple, de petites irrégularités d'organisation font que les franges ne sont pas toujours rigoureusement rectilignes mais paraissent "dessinées en trait tremblé" ; étant donné que le champ est assez grand, il est possible de pointer la direction moyenne de la frange et de corriger ainsi les accidents locaux.

Pour étudier la dispersion du pouvoir rotatoire, il faut faire les mesures successivement avec toutes les longueurs d'onde. Ce procédé pénible mais relativement rapide lorsque l'on se contente d'une observation oculaire devient très lent lorsqu'on veut opérer photographiquement pour augmenter la précision.

Outre l'évolution toujours possible du produit

cristal-liquide avec le temps qui commande d'opérer rapidement, il peut se produire malgré les précautions prises des variations de température en cours de mesure. Les résultats deviennent alors difficilement comparables.

II-4-2 Méthode spectropolarimétrique de STUMPF (1911)

II-4-2-1 Principe.

La préparation (voir fig. I et photo I) placée entre deux nicols croisés P et A, est éclairée normalement par un faisceau de lumière blanche, issu de la source S et rendu parallèle par la lentille L_1 ; renvoyé horizontalement par un prisme à réflexion totale Pr après la traversée de l'analyseur, le faisceau est repris par la lentille L_2 qui donne une image de la préparation sur la fente F d'un spectrographe (initialement un HUET B II puis A II). Etant donnée, la faible hauteur de la fente (5 mm), l'image est plus petite que la partie utile de la préparation.

Supposons que la source émette une lumière monochromatique λ ; dans le plan contenant la fente se forme un système de franges analogue à celui décrit dans le paragraphe précédent. Par déplacement de la préparation dans son plan, on amène les franges à être perpendiculaires à la fente et on fait en sorte que l'image de la zone centrale se forme à mi-hauteur de la fente. L'étroit diaphragme rectangulaire

que constitue la fente réduit le système de franges à un système de points qui va impressionner la plaque photographique sur la verticale correspondant à λ .



FIG.I : Schéma du montage pour la méthode spectropolarimétrique.

Si l'on connaît le grandissement optique du système optique lentille L₂-spectrographe, on peut calculer le pouvoir rotatoire à partir de la distance au centre de ces points.

En lumière blanche les systèmes de franges correspondants à chaque longueur d'onde se forment simultanément donnant dans le plan F un système irisé que le spectrographe résoud en une série continue de systèmes de points répartis sur

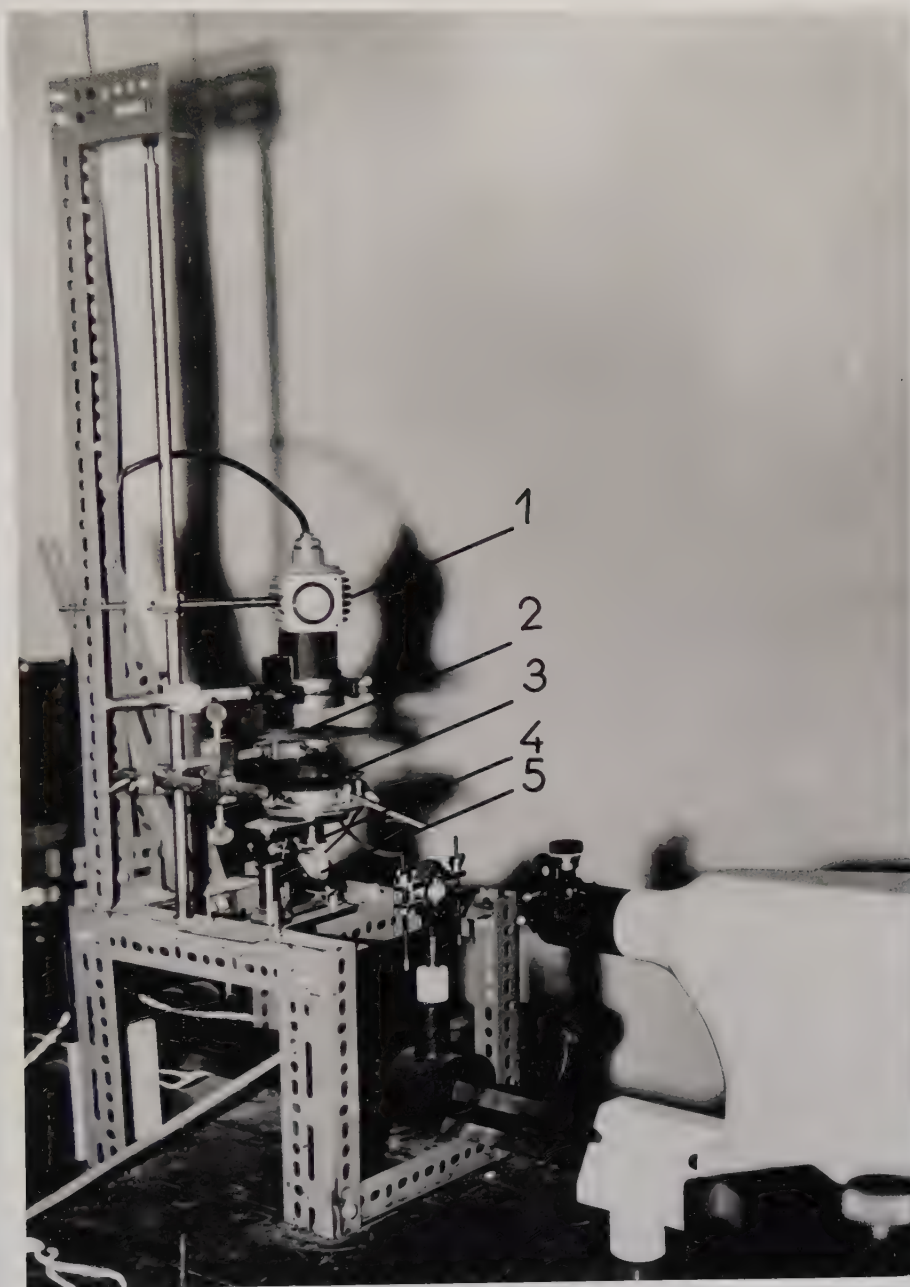


Photo I : Montage expérimental pour la mesure du pouvoir rotatoire par la méthode spectropolarimétrique.

I Source

3 Four

2 - 4 Polariseur et analyseur

5 Prisme

le cliché en fonction de la longueur d'onde. De part et d'autre de la zone centrale, l'ensemble des points correspondants à une même rotation se fond en une courbe qui est une représentation de la courbe de dispersion . Sur la plaque photographique on obtient donc un faisceau symétrique de courbes d'autant plus serrées que le pouvoir rotatoire est plus grand.

On impressionne sur la plaque un spectre de référence ; ensuite pour chaque longueur d'onde choisie une coupe transversale du faisceau, soit avec un microdensitomètre enregistreur soit avec une machine à mesurer les spectres, permet de calculer le pouvoir rotatoire.

II-4-2-2 Avantages et inconvénients.

Les avantages apparaissent immédiatement ; comme on fixe l'image du phénomène en une seule pose, pour toutes les longueurs d'onde, la durée de l'expérience est réduite au minimum possible ; la température à défaut d'être définie en valeur absolue est rigoureusement la même pour toutes les mesures, quelle que soit la radiation. En fait, la difficulté de trouver des plaques de sensibilité suffisamment constante dans toute l'étendue du spectre oblige à tirer pour chaque température deux clichés successifs avec des temps de pose différents ; l'inconvénient est cependant mineur, les deux clichés présentant toujours une possibilité de raccordement dans un large domaine spectral.

La critique la plus grave que l'on puisse faire à cette méthode est que l'on juge mal la qualité de la préparation : l'image de la préparation sur le plan de la fente est petite et très difficilement observable. Or, une préparation aussi belle soit-elle est rarement exempte d'irrégularités de structure et la fente du spectrographe qui découpe une tranche étroite de l'image peut malheureusement sélectionner un défaut.

II-4-3 Calcul du pouvoir rotatoire et précision des mesures.

Les deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients complémentaires. Nous avons surtout employé la méthode de STUMPF mais utilisé aussi très souvent la première à titre de vérification.

Le calcul du pouvoir rotatoire spécifique ρ est identique dans les deux cas. A partir de l'écartement $2 x_k$ de deux franges (ou courbes) symétriques de rang k , la connaissance du grandissement $\gamma^{(*)}$ de l'appareil donne

(*) - Dans la méthode de STUMPF, le grandissement γ varie légèrement avec la longueur d'onde par suite de l'inclinaison du plan focal du spectrographe sur le faisceau moyen.

facilement leur distance vraie r_k au centre. A cette $k^{\text{ième}}$ frange correspond une rotation de $k \pi$ pour une épaisseur traversée e_k ; si l'on désigne encore par R le rayon de courbure de la lentille et ϵ l'épaisseur au centre on a la relation :

$$\rho \cdot e_k = k \pi \quad \text{avec} \quad e_k = \frac{r_k^2}{2R} + \epsilon = \frac{x_k^2}{2R \cdot \gamma^2} + \epsilon = E_k + \epsilon$$

En considérant ensuite les franges de rang $k + n$, on peut écrire :

$$\rho = n \pi \frac{2R \gamma^2}{x_{k+n}^2 - x_k^2} = n \pi \frac{1}{E_{k+n} - E_k}$$

Dans la pratique, il est très commode de dresser une fois pour toutes un tableau donnant directement E en fonction de x .

Le rayon de courbure R est connu à 1 % près. Pour déterminer γ on photographie avec le spectrographe une réglette occupant dans le four la place d'une préparation et on compare l'équidistance des traits sur l'image avec celle des traits de la réglette. Ces mesures sont faites avec une machine à mesurer les spectres au $1/200^{\text{e}}$ de mm ; l'erreur introduite par le grandissement est de l'ordre de 1 %.

En dépouillant les clichés avec cette même machine, on peut connaître $(x_{k+n}^2 - x_k^2)$ à 2 %. Enfin l'erreur due à la température est inférieure à 1 %. Si l'on s'en tient aux erreurs estimables le pouvoir rotatoire spécifique est

connu à 5 % près.

Il reste cependant, outre les souillures accidentelles des produits -et les propriétés des cristaux-liquides sont très sensibles aux impuretés- un double problème de la concentration lorsqu'on travaille sur des mélanges cristaux-liquides.

Les produits à mélanger (des p-cyanobenzalamino-cinnamates d'amyle de composition différente ou bien du benzoate de cholestérol et du p-azoxyphénétol) se présentent sous forme de petits cristaux ou de poudre cristalline. Les quantités de substance à mélanger sont donc pesées facilement avec une grande précision, mais il est plus délicat de réaliser un mélange homogène afin que tous les prélèvements soient identiques. Pour cela, les deux pesées à mélanger sont fondues ensemble dans un petit creuset que l'on refroidit ensuite brutalement. La masse solide obtenue est alors finement broyée dans un mortier.

Ensuite, il faut éviter, dans le cas des mélanges, de faire passer lentement la préparation de l'état liquide isotrope à l'état cholestérique, car les solubilités d'un des produits dans l'autre sont différentes dans les deux phases et il se produit une sorte de purification entre-elles. Les petites gouttelettes cholestériques qui apparaissent dans le liquide isotrope ont une forte anisotropie de viscosité ;

celles qui se forment dans la zone de très faibles épaisseurs de la préparation sont ainsi chassées vers les épaisseurs plus grandes. En se déplaçant à travers toute la préparation, ces gouttelettes favorisent la purification qui se produit si on opère par variation lente de température au changement de phase. Nous avons essayé de travailler avec une préparation toujours maintenue dans la phase cholestérique ou tout au moins passée rapidement par les températures de fusion et surtout de fusion isotrope.

DEUXIEME PARTIE

MESURE DE L'EQUIDISTANCE DES PLANS DE GRANDJEAN.

II-5 PREPARATION A "PLANS" - MESURES.

Il est facile, du moins avec certains cholestériques, d'obtenir de beaux "plans" de GRANDJEAN, à bords bien nets, dans un clivage de mica. Pour mesurer leur équidistance, GRANDJEAN faisait le relevé topographique d'une fente dans le mica au moyen des franges de NEWTON, puis il introduisait le cristal-liquide. Comme le faisait remarquer FRIEDEL, ces mesures très simples en principe et susceptibles de grande précision si on opérait par voie photographique sont

sujettes à caution car le support cristallin est trop flexible et peut subir des déformations soit spontanément, soit surtout lors de l'introduction du cristal-liquide.

Pour éviter ces déformations et éliminer la biréfringence due au support, on a collé deux feuillets de mica très minces, se compensant exactement, chacun sur une des deux faces d'une lame de verre et deux autres, satisfaisant aux mêmes conditions, sur les faces d'une lentille plan-convexe cylindrique. Il est possible de mesurer l'équidistance des "plans" au microscope polarisant avec un micromètre oculaire taré. Les surfaces limitant la préparation ne sont certes plus rigoureusement un plan et un cylindre quels que soient les soins apportés au collage, mais la biréfringence des supports étant éliminée, on peut contrôler les épaisseurs par le pouvoir rotatoire préalablement déterminé. Les équidistances ont d'abord été mesurées par cette méthode.

La solution idéale, était d'obtenir des "plans" de GRANDJEAN réguliers entre deux verres l'un plan, l'autre convexe. On sait, qu'entre verre où la structure à "plans" ne s'établit pas, ou bien si elle se développe, ce qui est rare, les bords des "plans" sont toujours peu continus et déchiquetés, ce qui rend impossible toute mesure. Certains cristaux-liquides nématiques s'orientant aussi bien, voire mieux, par des verres frottés que par des supports cristallins, (CHATELAIN 1943) , on a pensé à utiliser des parois frottées

pour réaliser les préparations cholestériques ; c'est ainsi qu'entre un plan et une lentille plan convexe cylindrique de verre, on a pu obtenir des "plans" de GRANDJEAN à bords très nets, parfois plus beaux qu'entre mica parce que plus rectilignes et plus réguliers (photo 2).

Les erreurs de mesure sont de même ordre que celles sur le pouvoir rotatoire lorsqu'on peut observer les plans entre verre (5 % environ). Mais pour les mélanges l'influence de l'homogénéité de la préparation est encore plus grande que dans la mesure du pouvoir rotatoire et ce, pour deux raisons.

Premièrement les "plans" s'établissent préférentiellement dans les zones de faibles épaisseurs, c'est-à-dire, dans celles qui ont le plus de chance d'être les moins homogènes.

Deuxièmement, lorsqu'on étudie le pouvoir rotatoire, il est possible d'homogénéiser la préparation en la brassant quelque peu, par exemple, en faisant basculer la lentille autour de la génératrice de contact. Ici, tout mouvement des parois est à proscrire puisque un déplacement des parois déchiquète les bords des "plans". Dans ces conditions, des écarts de 10 % à la valeur moyenne sont normaux.

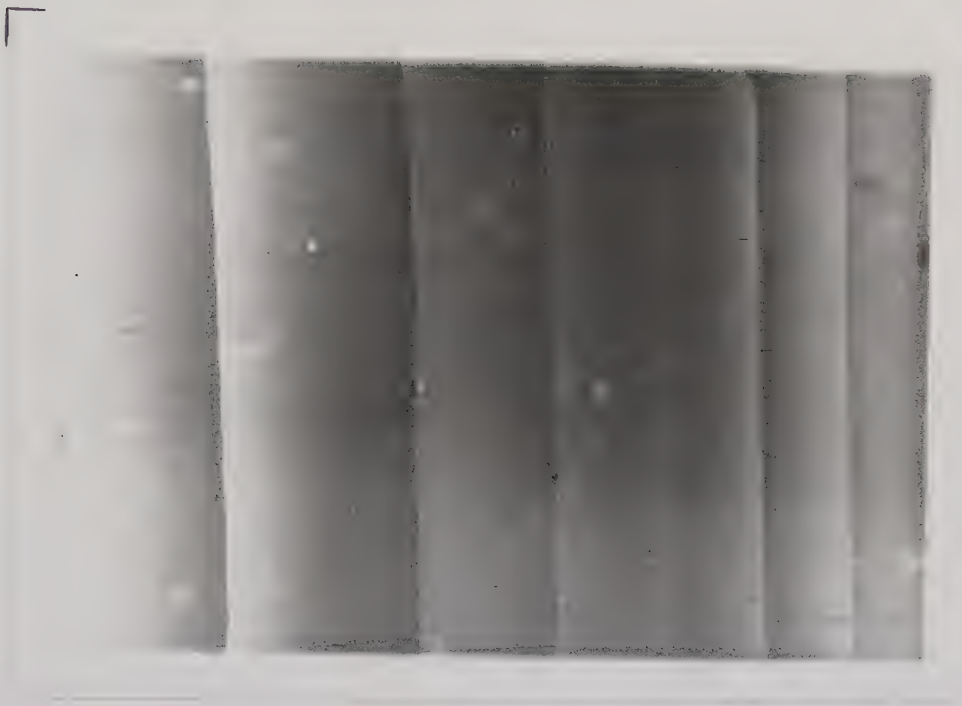


Photo n° 2 : "Plans" de GRANDJEAN entre lames de verre frottées. La préparation cristal-liquide (p-cyanobenzal-aminocinnamate d'amyle) est réalisée entre un plan de verre et une lentille cylindrique : les bords des "plans" sont rectilignes et parallèles aux génératrices.
(photo prise au microscope polarisant, en lumière blanche)

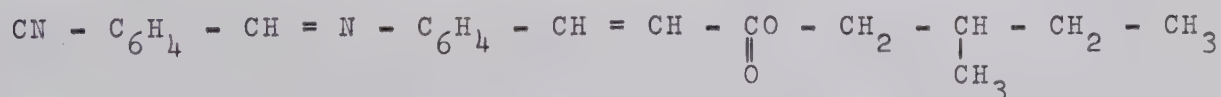
CHAPITRE III

PREPARATION DES P-CYANO BENZALAMINOCINNAMATES D'AMYLE.

III-1 CHOIX D'UN CORPS CHOLESTERIQUE.

De VRIES (Chap. VI) donne l'expression de pouvoir rotatoire spécifique en fonction de la longueur d'onde, du pas de l'empilement hélicoïdal et des indices n_1 et n_2 du feuillet élémentaire.

Pour vérifier cette formule, il faut trouver des produits capables de donner entre verre de belles préparations cholestériques pour la mesure du pouvoir rotatoire et susceptibles de montrer, au moins dans des fentes de clivage, des "plans" de GRANDJEAN pour la détermination du pas ; enfin, il faut connaître n_1 et n_2 en fonction de la température t et de la longueur d'onde λ . Bien que ce ne soit pas un dérivé du cholestérol, le p-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle actif,



semble être l'un des corps cholestériques les plus intéres-

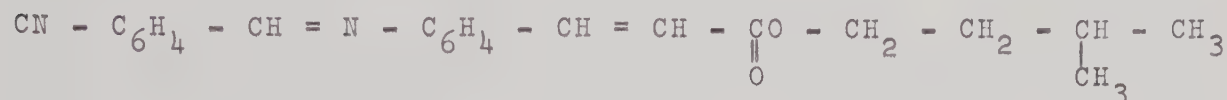
sants. Il donne facilement par fusion de grandes plages à structure cholestérique homogène qui présentent un pouvoir rotatoire élevé. FRIEDEL (1922) en a fait le type des corps dextres et c'est en l'étudiant que GRANDJEAN (1921) découvrit les "plans" qui portent son nom.

Un tel produit ne se trouve pas dans le commerce ; qui veut l'étudier doit le préparer. Il s'obtient par condensation du p-cyanobenzaldéhyde et du p-aminocinnamate d'amyle actif ; ce dernier corps provient lui même de l'estérification de l'acide p-aminocinnamique par l'alcool amylique actif ou méthyl-2-butanol. Il existe plusieurs isomères de cet alcool dont notamment l'alcool isoamylique. La littérature signale que la seule source d'alcool amylique actif est un mélange de proportion assez variable mais toujours très difficilement fractionnable d'alcool amylique actif et d'alcool isoamylique. (Les divers auteurs ayant étudié le p-cyanobenzalamino-cinnamate d'amyle n'ont jamais précisé quelle était la teneur en produit actif et c'est sans doute là, une des raisons pour lesquelles les quelques mesures de pouvoir rotatoire faites antérieurement ne sont pas concordantes).

Il a paru intéressant, tout d'abord, de voir comment pouvait varier les propriétés du p-cyanobenzalamino-cinnamate d'amyle avec la teneur en produit actif.

D'autre part, le catalogue de certains fournis-

seurs réputés de produits chimiques proposant de l'alcool isoamylique pur, il devenait possible de préparer son dérivé, le p-cyanobenzalamincinnamate d'isoamyle

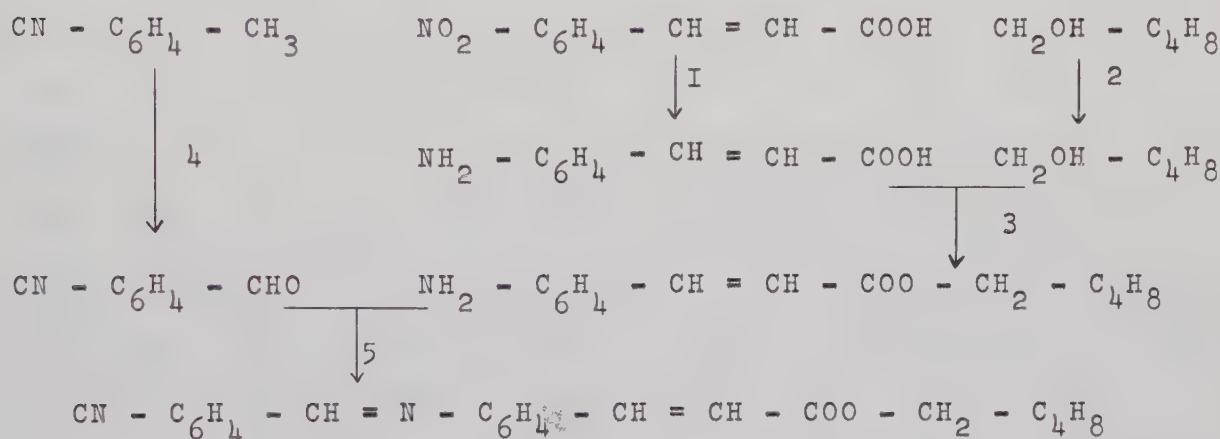


Il était à prévoir que dépourvu de carbone asymétrique, cet ester ne devait pas donner une phase cholestérique mais une phase nématique ; par suite de la similitude existant entre les formules des deux molécules, il paraissait probable que les indices n_1 et n_2 devaient être sensiblement les mêmes que le feuillet élémentaire soit constitué par des molécules de p-cyanobenzalamincinnamate d'amylique actif ou inactif. La mesure de ces indices étant possible pour un nématique, on aurait le moyen d'atteindre les valeurs de n_1 et n_2 dans les divers mélanges cholestériques.

Enfin, le commerce fournit l'alcool racémique ; là encore il était intéressant de faire l'ester de cet alcool. Si le sens de l'enroulement de l'hélice est lié à la dissymétrie de la molécule active, le racémique doit donner un mélange inactif probablement à structure nématique. Malgré les difficultés que présentait à priori, la préparation de ces produits, Melle le Professeur CAUQUIL a bien voulu m'accueillir pendant plus d'un an dans son laboratoire de Chimie Organique et j'ai entrepris ce travail sous la direction constante de Monsieur CASADEVALL.

III-2 PREPARATION DES P-CYANOBENZALAMINO-CINNAMATES D'AMYLE.

Le p-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle a été déjà préparé, en particulier par HUTH (1909) ; le développement de la chimie nous a conduit à reprendre la fabrication sur des bases nouvelles. Elle comprend cinq étapes distinctes :



1) - On prépare en premier lieu l'acide p-amino-cinnamique (trans) par hydrogénation catalytique en présence de Ni Raney de l'acide p-nitrocinnamique (trans) suivant la méthode de BLOUT et SILVERMAN (1944).

2) - L'industrie livre sous le nom d'alcool amylique de fermentation un mélange d'alcool isoamylique et d'alcool amylique actif. L'alcool amylique actif naturel est levogyre et $[\alpha]_D^{20} = -5^{\circ},90$. La séparation des deux isomères est très difficile car leurs points d'ébullition sont très voisins : $129^{\circ}4$ et $131^{\circ}5$ (GRIGNARD 1949). En utilisant successivement deux colonnes à distiller, dont une à bande tournante

équivalente à 50 plateaux théoriques, on a obtenu par distillation fractionnée à partir d'un alcool amylique de fermentation de pouvoir rotatoire $\alpha_D^{20} = - 1^{\circ},12$, deux mélanges de pouvoir rotatoire $\alpha_D^{20} = - 0^{\circ},11$ et $\alpha_D^{20} = - 2^{\circ},64$. Compte tenu d'une densité moyenne égale à 0,815, le mélange de départ titrait 23,3% en alcool actif et les mélanges de pouvoirs rotatoires extrêmes après distillation titraient respectivement 2,3 et 54,9 %.

3) - L'acide p-aminocinnamique est estérifié avec chacun des trois mélanges d'alcools amyliques comme indiqué par HUTH, mais les esters sont purifiés par distillation sous vide (moins de 1 mm de Hg). On vérifie que le titre en produit actif, est le même pour les esters que pour les alcools ayant servi à l'estérification, en mesurant après chacune d'elles le titre de l'alcool en excès.

4) - Le p-cyanobenzaldéhyde est obtenu à partir du p-tolunitrile suivant la méthode de BERGMANN et PINCHAS (1950).

5) - On condense enfin le p-cyanobenzaldéhyde et le p-aminocinnamate d'amyle en chauffant deux heures au bain-marie des quantités équimoléculaires de ces deux corps. On fait cristalliser le p-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle dans l'éther de pétrole.

La préparation des p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle a demandé beaucoup de temps à cause surtout de la dis-

tillation fractionnée. Elle a donné quelques grammes de chacun des trois mélanges de p-cyanobenzalamincinnamates d'amylo titrant 2,3 %, 23,3 % et 54,9 % en produit actif; par mélange en quantité convenable de deux d'entre-eux, les mélanges de titres intermédiaires peuvent être réalisés.

Nous n'avons pu obtenir malheureusement, le dérivé de l'alcool isoamylique pur, car l'alcool fourni par les industriels et réputé pur, contenait en réalité plus de 20 % d'alcool actif.

Enfin pour la première fois et par la même méthode, exceptée évidemment la deuxième étape, l'ester de l'acide p-cyanobenzalamincinnamique et de l'alcool racémique a été préparé.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX P-CYANOBENZALAMINOCINNAMATES D'AMYLE.

IV-1 LE P-CYANOBENZALAMINOCINNAMATE D'AMYLE RACEMIQUE.

Cet ester présente une phase cristal-li-
quide nématique. Le caractère nématique est nettement caracté-
risé ; examinée au microscope polarisant une préparation en
forme de coin, réalisée entre deux lames de verre frottées de
manière à assurer une bonne orientation, s'éteint quatre fois
par tour et présente en lumière monochromatique des franges de
biréfringence parallèles à l'arête du coin.

Ce résultat est important car le p-cyanobenza-
laminocinnamate d'amyle actif étudié jusqu'à présent a été pré-
paré avec du méthyl-2-butanol gauche, le seul que l'on rencon-
tre dans la nature ; il donne un corps cholestérique dextre. Il
est vraisemblable que l'ester préparé avec l'alcool droit donne-
rait un corps cholestérique sénestre. L'ester racémique peut

être considéré comme un mélange en proportion égale d'un corps dextre et d'un corps sénestre ; ceci explique la disparition par compensation du pouvoir rotatoire. Le fait que le racémique soit nématique dans tout le domaine de température correspondant à la phase mésomorphe est une justification supplémentaire de l'opinion de FRIEDEL quand il ne voit dans l'état cholestérique qu'une manière d'être particulière de l'état nématique, c'est à dire la forme que prend le corps nématique lorsqu'il possède la dissymétrie énantiomorphe. Le racémique étend à tout le domaine d'existence de la phase cristal-liquide le phénomène qui se produit simplement à une température déterminée pour un mélange de deux cholestériques quelconques, l'un dextre, l'autre sénestre.

IV -2 LE POUVOIR ROTATOIRE DES MELANGES ACTIFS.

IV-2-1 Résultats

Quatre mélanges de titre respectif :

$\tau_1 = 12,3 \%$; $\tau_2 = 23,3 \%$; $\tau_3 = 36,8 \%$ et $\tau_4 = 54,9 \%$
en produit actif ont été étudiés. Tous sont nettement cholestériques et doués d'un pouvoir rotatoire droit extrêmement fort. Contrairement au produit étudié par STUMPF, ils ne présentent pas de longueur d'onde d'inversion dans le visible. Le sens du pouvoir rotatoire indique que cette longueur d'onde est rejetée dans l'infrarouge puisque pour un corps dextre, le pouvoir rotatoire est droit dans le domaine spectral com-

pris entre la longueur d'onde d'inversion et les petites longueurs d'onde. Les tableaux I donnent pour ces quatre mélanges le pouvoir rotatoire exprimé en degré par millimètre en fonction du titre τ , de la température t et de la longueur d'onde λ ($\text{\AA}$). Les erreurs de mesure sont de l'ordre de 5 %. Malgré les précautions prises pour homogénéiser le mélange, le titre de la masse de produit prélevée pour réaliser une préparation peut varier d'une prise à l'autre étant donnée la faible quantité de substance nécessaire à cette opération (2 cg environ). Dans la détermination du pouvoir rotatoire, des écarts notables à la valeur moyenne, jusqu'au double de l'erreur de mesure, peuvent ainsi s'expliquer par des variations de titre.

Remarques :

a) - Devant des propriétés aussi étranges, STUMPF (1911) s'est demandé si le pouvoir rotatoire spécifique était indépendant de l'épaisseur. MATHIEU (1938) a trouvé que la rotation était sensiblement proportionnelle à l'épaisseur traversée ; sans doute était-il gêné par un procédé de mesure qui lui imposait de changer de préparation pour changer d'épaisseur. Pour les préparations utilisées (épaisseur maximale utile de l'ordre de $100\ \mu$) et dans la limite des erreurs de mesure, on peut affirmer que la rotation est bien proportionnelle à l'épaisseur traversée.

TABLEAUX I

Pouvoir rotatoire des mélanges actifs de p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle en degré par mm en fonction du titre τ , de la température t et de la longueur d'onde λ ($\text{\AA}$)

I - 1

$$\tau_1 = 12,3/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
105°	15 900°	18 500°	26 000°	30 000°	38 000°	50 000°
100°	22 000	26 000	35 000	41 000	50 000	64 000

I - 2

$$\tau_2 = 23,3/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
105°	9 600°	11 300°	14 800°	17 800°	23 000°	35 000°
100°	12 100	13 800	18 400	22 000	28 000	40 000
95°	13 300	16 000	21 000	25 000	32 000	45 000
90°	14 400	17 800	23 000	28 000	35 000	54 000

I - 3

$$\tau_3 = 36,8/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
105°	6 600°	7 600°	10 500°	12 600°	16 600°	25 000°
100°	7 800	9 000	12 300	15 200	19 200	29 000
95°	9 100	11 400	14 900	17 900	23 000	34 000
90°	10 200	12 500	16 700	20 000	26 000	39 000
85°	11 200	13 400	18 500	23 000	29 000	42 000

I - 4

$$\tau_4 = 54,9/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
110°	-	3 600°	4 500°	5 300°	6 900°	11 200°
105°	5 100	6 200	8 100	9 700	12 500	19 400
100°	6 500	7 500	10 200	12 100	15 300	23 000
95°	7 300	8 300	11 300	13 400	17 700	27 000
90°	7 900	9 000	12 300	14 500	18 800	28 000
85°	8 500	9 900	13 400	16 200	20 000	31 000

b) - Les domaines d'existence de la phase cholestérique varient avec la teneur en produit actif ; les teneurs nettement inférieures à 10 % n'ont pas donné de plages à structure bien régulière.

IV-2-2 Dispersion du pouvoir rotatoire.

Les résultats (voir tableaux I et figures 2 et 3) montrent que pour chaque titre le pouvoir rotatoire varie beaucoup avec la longueur d'onde et avec la température ; il croît du rouge au violet et décroît rapidement quand on s'approche du point de fusion isotrope.

Si on prend comme unité, à une température donnée, le pouvoir rotatoire correspondant à une longueur d'onde arbitraire (5461 Å° par exemple) et si on évalue les pouvoirs rotatoires correspondants aux autres longueurs d'onde avec cette nouvelle unité, on obtient les pouvoirs rotatoires relatifs consignés dans les tableaux II.

Il apparaît immédiatement que le pouvoir rotatoire relatif varie très peu avec la température ; ces rapports ne s'écartent de leurs valeurs moyennes que de quantités très largement en accord avec la précision relative avec laquelle ils sont déterminés. A une exception près

($\tau_1 = 12,3/100$, $\lambda = 4678 \text{ Å}^\circ$) les valeurs moyennes sont avec la même précision indépendantes du titre. En résumé, si $\rho_{\lambda t}$

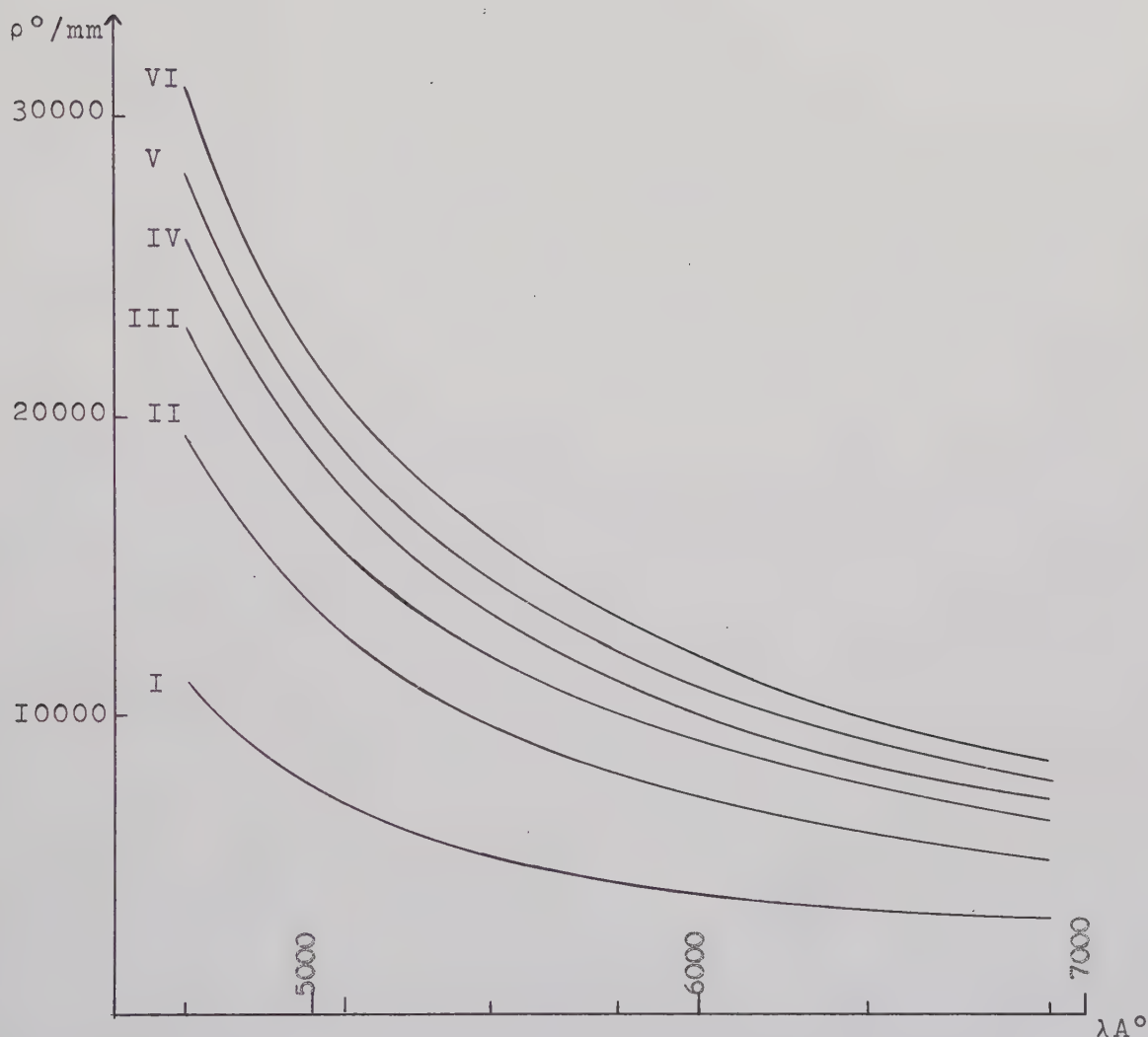


Figure 2 : p-cyanobenzalaminocinnamates d'amylo.
Dispersion du pouvoir rotatoire (pour le mélange τ_4 , à titre d'exemple). Les courbes I, II, III, IV, V, VI, correspondent à $t = 110, 105, 100, 95, 90, 85^\circ$.

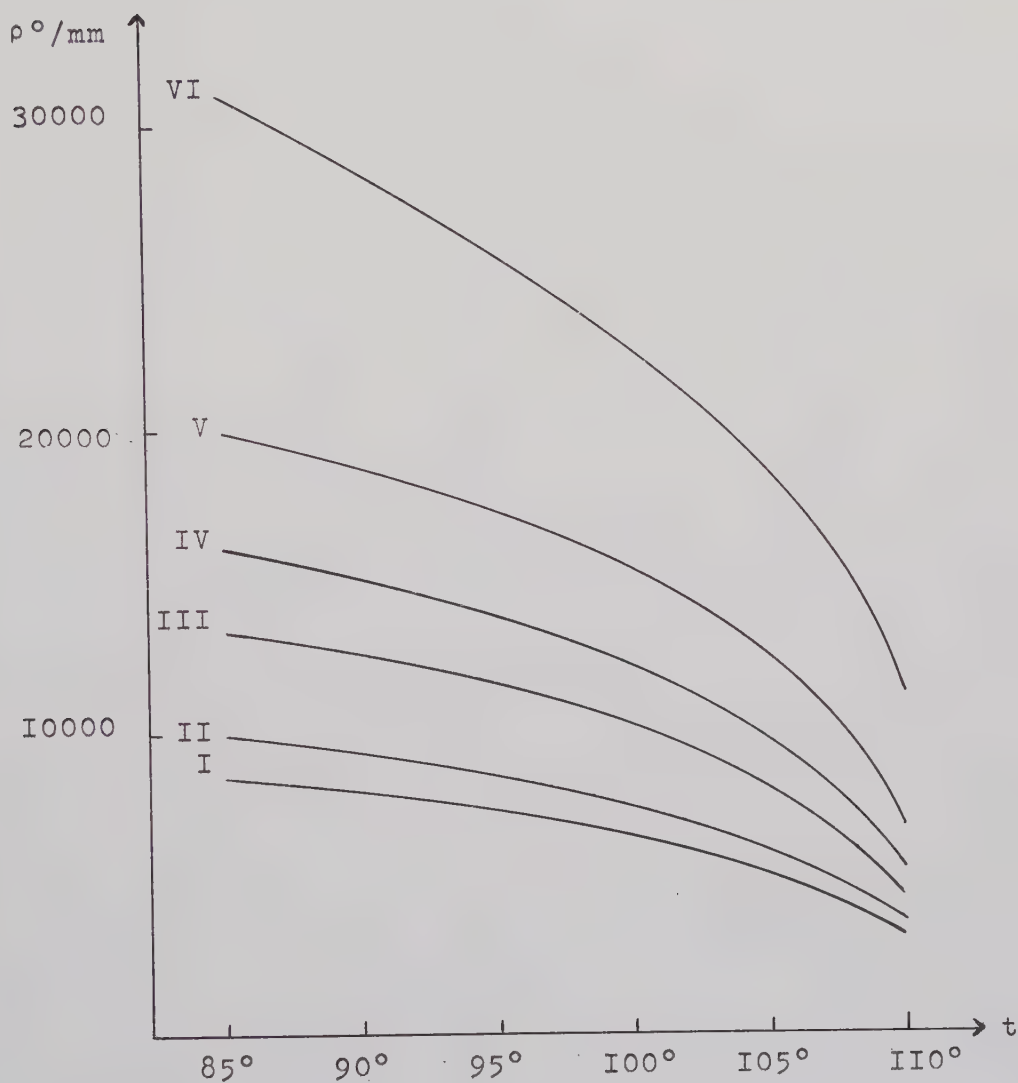


Figure 3 : p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle.
Variation du pouvoir rotatoire avec la température
(mélange τ_4). Les courbes I, II, III, IV, V, VI
correspondent à $\lambda = 6908, 6438, 5791, 5461, 5086,$
 $4678 \text{ \AA}$.

TABLEAUX II - POUVOIRS ROTATOIRES RELATIFS

II - 1

$$\tau_1 = 12,3/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
105°	0,53	0,62	0,87	1	1,27	1,67
100°	0,54	0,63	0,85	1	1,22	1,56
Moyenne	0,54	0,63	0,86	1	1,25	1,62

II - 2

$$\tau_2 = 23,3/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
105°	0,54	0,63	0,83	1	1,29	1,97
100°	0,55	0,63	0,84	1	1,27	1,82
95°	0,53	0,64	0,84	1	1,28	1,80
90°	0,51	0,64	0,82	1	1,25	1,93
Moyenne	0,53	0,64	0,83	1	1,27	1,88

II - 3

$$\tau_3 = 36,8/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
105°	0,52	0,60	0,83	1	1,32	1,98
100°	0,51	0,59	0,81	1	1,26	1,91
95°	0,51	0,64	0,83	1	1,29	1,90
90°	0,51	0,63	0,84	1	1,30	1,95
85°	0,49	0,58	0,80	1	1,26	1,83
Moyenne	0,51	0,61	0,82	1	1,29	1,93

II - 4

$$\tau_4 = 54,9/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 678
110°	-	0,68	0,85	1	1,30	2,11
105°	0,53	0,64	0,84	1	1,29	2,00
100°	0,54	0,64	0,84	1	1,26	1,90
95°	0,54	0,62	0,84	1	1,32	2,01
90°	0,54	0,61	0,85	1	1,30	1,93
85°	0,52	0,61	0,83	1	1,23	1,91
Moyenne	0,53	0,63	0,84	1	1,28	1,98

et $\rho_{\lambda, t}$ sont les pouvoirs rotatoires pour les longueurs d'onde λ et λ' à la même température t et pour un même titre, le rapport $\frac{\rho_{\lambda, t}}{\rho_{\lambda', t}}$ est indépendant de la température et dans une certaine mesure, du titre.

$$\frac{\rho_{\lambda, t}}{\rho_{\lambda', t}} = \text{Cte}$$

IV-2-3 Le titre en produit actif et le pouvoir rotatoire.

Pour une température et une longueur d'onde données, le pouvoir rotatoire augmente rapidement quand la teneur en corps cholestérique décroît : pour la température 100° et la longueur d'onde $4678 \text{ \AA}$ par exemple, il s'élève de 23.000 à $64\ 000^{\circ}$ par millimètre lorsqu'on passe de l'ester à $54,9/100$ à celui à $12,3/100$. Certes cette variation apparemment paradoxale est un phénomène déjà connu, mais un fait nouveau apparaît lorsqu'on trace les courbes donnant le pouvoir rotatoire en fonction de l'inverse du titre (fig.4). Aux erreurs d'expérience près les points représentatifs sont alignés ; le pouvoir rotatoire varie linéairement avec l'inverse du titre dans la région normale du spectre.

IV-3 EQUIDISTANCES DES "PLANS" DE GRANDJEAN

Les p-cyanobenzalaminocinnamates d'amy-
le donnent des "plans" de GRANDJEAN très réguliers entre la-

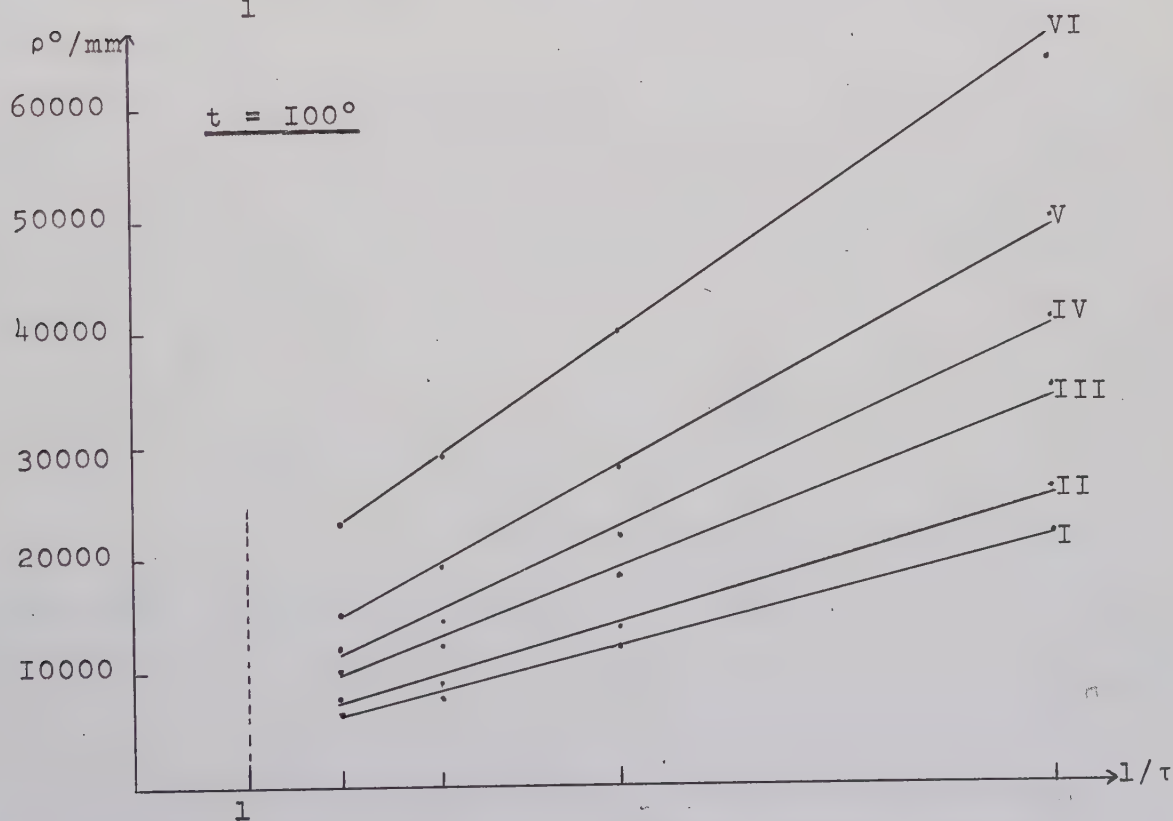
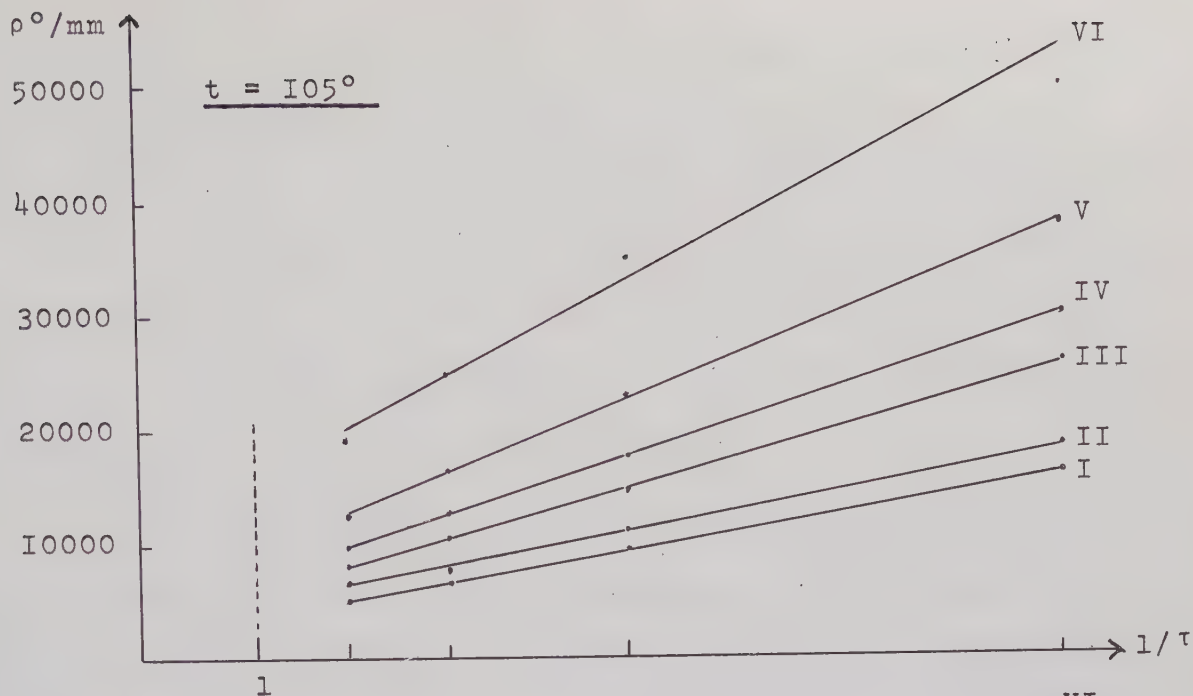


Figure 4 : p-cyanobenzalamincinnamates d'amyle. Pouvoir rotatoire en fonction de l'inverse du titre : les courbes de I à VI correspondent à λ de 6908 à 4678 Å°.

mes de verre frottées (photo 2) et les préparations généralement bien homogènes ne mettent pas en doute l'équidistance ; les mesures se font sur une dizaine de "plans" environ. Dans le tableau III, d désigne l'équidistance et p_N le pas supposé égal au double de l'équidistance (l'indice N signifiant normal sera justifié plus loin, chap. VII) ; k enfin, est le produit du pas par le titre correspondant.

L'équidistance des "plans" est assez peu sensible à la température pour les mélanges étudiés ; ses variations sont, dans tous les cas, inférieures aux erreurs de mesure.

La valeur moyenne de k est 0,65 ; les écarts avec les diverses valeurs excèdent à peine 5 % dans le cas le plus défavorable. Il en résulte que le pas est inversement proportionnel au titre.

IV-4 REMARQUE.

Il fallait pour compléter ce travail expérimental mesurer les valeurs de n_1 et n_2 , indices du feuillet élémentaire. Nous avons vu que l'alcool isoamylique réputé pur de l'industrie ne l'était pas. Il aurait donc fallu en préparer nous-mêmes par distillation, opération extrêmement longue et de très faible rendement. Un évènement inattendu nous a fait renoncer à poursuivre ce travail ; ayant repris

TABLEAU III

EQUIDISTANCE DES "PLANS" DE GRANDJEAN ET PAS
 p_N CORRESPONDANT AUX DIVERS MELANGES DE P-CYANO BENZALAMINO-
 CINNAMATES D'AMYLE.

	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4
d (μ)	2,80	1,35	0,85	0,60
p_N (μ)	5,60	2,70	1,70	1,20
$k = p_N \times \tau$	0,69	0,63	0,63	0,66

les valeurs de pouvoir rotatoire longtemps après avoir effectués les mesures indiquées ci-dessus, un an environ, nous avons trouvé alors que le pouvoir rotatoire avait varié dans des proportions considérables et que le point de fusion isotrope d'une préparation s'abaissait aussi de façon continue pendant toute la durée de l'expérience. Contrairement à notre espoir, les molécules de p-cyanobenzalaminocinnamates d'amylo ne sont pas très stables. Il se produit sans doute des phénomènes d'oxydation ou de polymérisation -phénomène bien connu pour l'acide cinnamique- et la quantité trop faible de produit que nous possédions ne permettait pas d'entreprendre des essais de purification.

C'est à ce moment que les laboratoires BRUNEAU & Cie nous ont offert gracieusement 25 g de benzoate de cholestérol. Pour le produit pur se posait toujours la question de la connaissance de n_1 et n_2 , mais il se trouve que les mélanges de benzoate de cholestérol et de p-azoxyphénétol bien qu'associant des molécules très dissemblables, donnent de belles plages cholestériques et des "plans" de GRANDJEAN. En outre, ils sont stables dans le temps et résistent bien à un chauffage pendant plus de huit heures. Nous avons repris le travail précédent en étudiant des mélanges de faible teneur en benzoate de cholestérol (20 % au maximum) car en première approximation les indices n_1 et n_2 du feuillet élémentaire devraient être voisins de ceux connus du p-azoxyphénétol.

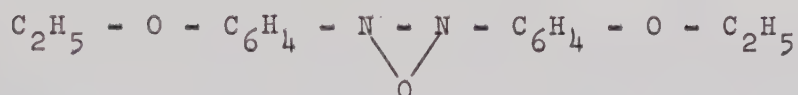
CHAPITRE V

RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AUX MELANGES

P-AZOXYPHENETOLE - BENZOATE DE CHOLESTEROL.

V-1 LES CONSTITUANTS DES MELANGES.

Le p-azoxyphénétole de formule :



est selon FRIEDEL (1922), le type classique et parfait du corps nématique. Il fond à 135° et passe à l'état isotrope à 165°,5 ; ces températures varient quelque peu avec les auteurs car les températures de fusion sont très sensibles aux impuretés. Le tableau IV donne les indices en fonction de la température pour diverses longueurs d'onde d'après les mesures de CHATELAIN (1937), PELLET (1950) et GERMAIN (1964). Le p-azoxyphénétole jouit d'une très forte biréfringence.

Le benzoate de cholestérol, $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{COO} - \text{C}_{27}\text{H}_{45}$, possède une molécule dont la structure est bien moins linéaire que celle de la molécule de p-azoxyphénétole^(*). C'est un corps cholestérique de type sénestre ; la première température de

(*) - Pour la forme de la molécule de benzoate de cholestérol, voir Structure Reports for 1940-1941, 8, 334.

TABLEAU IV - INDICES DU P-AZOXYPHENETOLE

λ t	6 438		5 893		5 086		4 678	
	n_2	n_1	n_2	n_1	n_2	n_1	n_2	n_1
164°	1,735	1,522	1,755	1,530	1,816	1,551	1,883	1,572
160°	1,753	1,516	1,776	1,524	1,836	1,544	1,906	1,564
155°	1,769	1,512	1,793	1,520	1,858	1,539	1,931	1,558
150°	1,783	1,511	1,808	1,518	1,875	1,535	1,950	1,554
145°	1,795	1,510	1,821	1,516	1,889	1,533	1,966	1,551
140°	1,805	1,509	1,831	1,516	1,902	1,533	1,981	1,550
135°	1,815	1,509	1,841	1,515	1,914	1,532	1,994	1,549
130°	1,823	1,509	1,849	1,515	1,924	1,532	2,005	1,549

fusion est 147° et la température de fusion isotrope 180° .

V-2 POUVOIR ROTATOIRE DES MELANGES P-AZOXY-
PHENETOLE-BENZOATE DE CHOLESTEROL.

V-2-1 Résultats.

Ils concernent quatre mélanges de titre $\tau_1 = 5$, $\tau_2 = 10$, $\tau_3 = 15$ et $\tau_4 = 20/100$ en corps actif. Les températures de fusion isotrope sont respectivement $163^{\circ}5$, $161^{\circ}5$, 160° et 158° .

Tous sont lévogyres ; là encore, la longueur d'onde d'inversion est rejetée dans l'infrarouge et le visible est la région normale du spectre. Le pouvoir rotatoire atteint des valeurs très élevées, dépassant même $100\,000^{\circ}/\text{mm}$. Les résultats figurent dans les tableaux V. Les préparations sont moins homogènes que celles des p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle et ont souvent besoin d'être brassées par des oscillations de la lentille.

V-2-2 Dispersion du pouvoir rotatoire.

Les courbes de dispersion (fig.5) ont la même allure que celles des mélanges précédents. Il en est de même pour celles figurant la variation avec la température (fig.6). On peut dresser aussi les tableaux des pouvoirs rotatoires relatifs (tableaux VI).

TABLEAUX V : POUVOIR ROTATOIRE EN DEGRE PAR mm

$\alpha_D^{20} = 5/100$

V - 1

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
160°	10 700°	12 600°	17 400°	21 000°	29 000°	34 000°	38 000°	44 000°
155°	15 400	18 000	24 000	29 000	39 000	46 000	52 000	59 000
150°	18 600	22 000	29 000	35 000	45 000	53 000	59 000	69 000
145°	21 000	25 000	32 000	38 000	50 000	59 000	66 000	76 000
140°	23 000	26 000	35 000	43 000	56 000	66 000	73 000	84 000
135°	24 000	28 000	38 000	46 000	60 000	71 000	80 000	90 000
130°	26 000	30 000	40 000	49 000	65 000	77 000	85 000	95 000
125°	27 000	32 000	43 000	53 000	69 000	81 000	90 000	102 000

$$Z_2 = 10/100$$

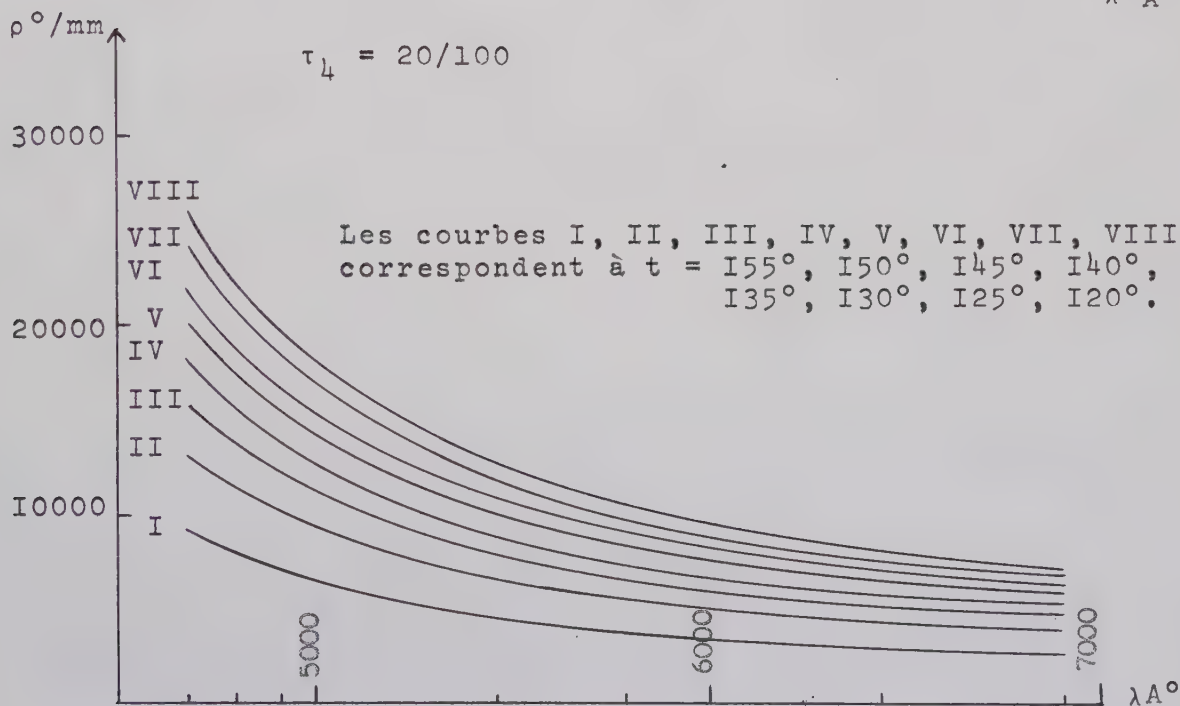
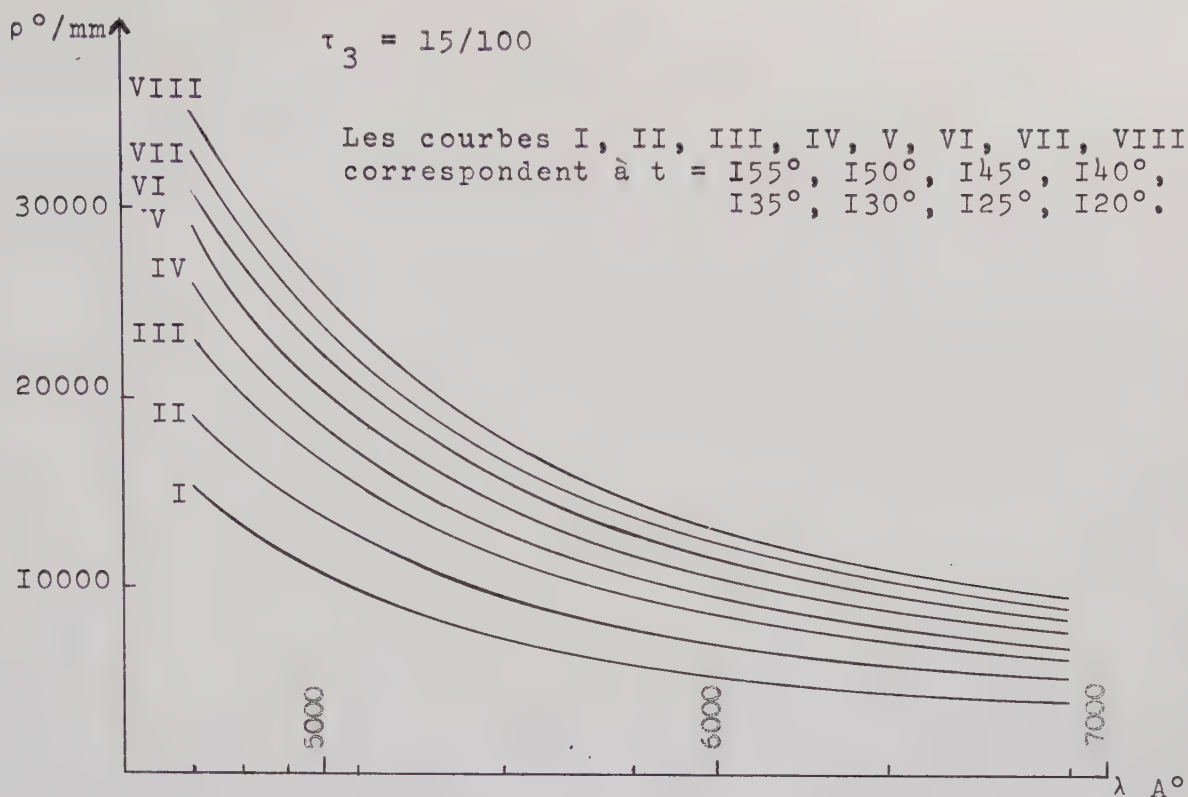
V - 2

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	6 700°	8 000°	10 700°	13 300	17 900°	21 000	24 000	28 000°
150°	9 000	10 700	14 300	17 300	23 000	27 000	30 000	34 000
145°	10 300	12 200	16 400	20 000	27 000	31 000	35 000	40 000
140°	11 400	13 400	18 000	22 000	30 000	35 000	39 000	45 000
135°	12 400	14 400	19 600	24 000	33 000	38 000	43 000	49 000
130°	13 200	15 400	21 000	26 000	35 000	40 000	46 000	52 000
125°	14 000	16 400	22 000	28 000	37 000	44 000	49 000	55 000

$$Z_3 = 15/100$$

λ t	6 908	6 438	5 798	5 468	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	3 900°	4 500°	6 000°	7 400°	9 800°	11 500°	13 000°	14 700°
150°	5 200	5 900	7 900	9 800	13 200	15 000	16 800	19 100
145°	6 200	7 300	9 500	11 800	15 600	17 800	20 000	23 000
140°	6 900	7 900	10 600	13 100	17 300	20 000	23 000	26 000
135°	7 600	8 800	11 800	14 400	19 300	22 000	25 000	29 000
130°	8 300	9 600	12 900	15 800	21 000	24 000	28 000	31 000
125°	8 900	10 100	13 900	16 800	22 000	26 000	29 000	33 000
120°	9 500	10 800	14 600	17 900	24 000	28 000	31 000	35 000

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	2 600°	3 000°	3 800°	4 500°	5 900°	7 000°	7 900°	9 200°
150°	3 800	4 400	5 600	6 500	8 700	10 100	11 300	13 300
145°	4 700	5 200	6 700	7 900	10 500	12 000	13 700	15 600
140°	5 300	5 800	7 400	8 800	11 800	13 700	15 400	18 000
135°	5 800	6 500	8 300	9 900	13 300	15 400	17 400	20 000
130°	6 300	7 000	9 000	11 000	14 500	16 700	18 900	22 000
125°	6 800	7 500	9 800	11 900	15 800	18 200	21 000	24 000
120°	7 300	8 200	10 600	12 800	17 000	19 700	22 000	26 000



Figures 5a et 5b : p-azoxyphénétol - benzoate de cholestérol
Dispersion du pouvoir rotatoire (mélanges τ_3 et τ_4 à titre d'exemple).

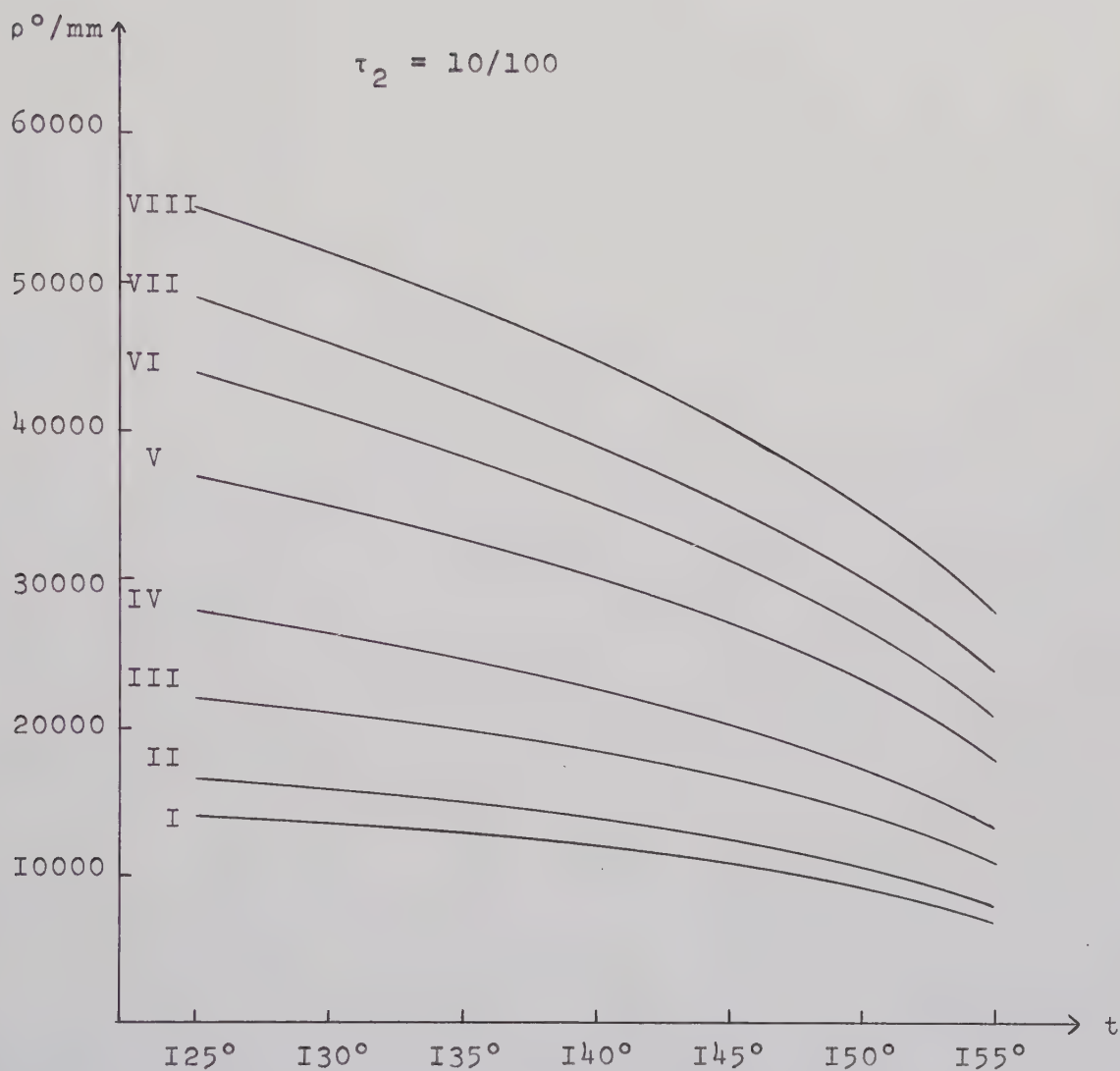


Figure 6a : p-azoxyphénétol - benzoate de cholestérol. Variation du pouvoir rotatoire en fonction de la température. Les courbes I, II, III, IV, V, VI, VII, VIII correspondent à $\lambda = 6908, 6438, 5791, 5461, 5086, 4916, 4800, 4678 \text{ \AA}$.

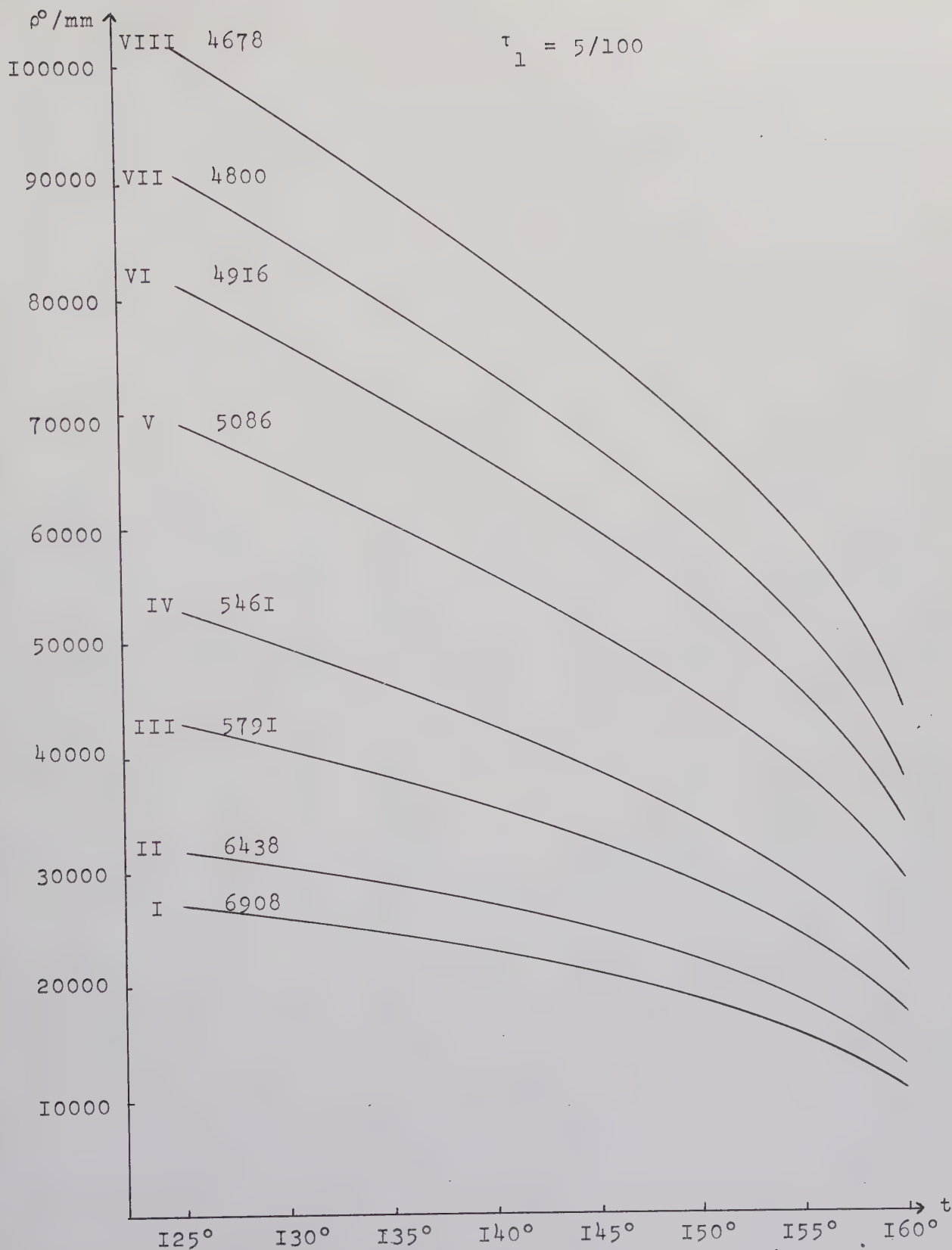


Figure 6b : p-azoxyphénétol - benzoate de cholestérol.
Variation du pouvoir rotatoire en fonction de t .

TABLEAUX VI - POUVOIRS ROTATOIRES RELATIFS

VI - 1

$$\tau_1 = 5/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
160°	0,51	0,60	0,83	1	1,38	1,62	1,81	2,10
155°	0,53	0,62	0,83	1	1,34	1,59	1,79	2,03
150°	0,53	0,63	0,83	1	1,29	1,51	1,69	1,97
145°	0,55	0,66	0,84	1	1,32	1,55	1,74	2,00
140°	0,53	0,60	0,81	1	1,30	1,53	1,70	1,96
135°	0,52	0,61	0,83	1	1,30	1,54	1,74	1,96
130°	0,53	0,61	0,82	1	1,33	1,57	1,73	1,94
125°	0,51	0,60	0,81	1	1,30	1,53	1,70	1,93
Moyenne	0,53	0,62	0,83	1	1,32	1,56	1,74	1,99

VI - 2

$$\tau_2 = 10/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	0,50	0,60	0,80	1	1,35	1,58	1,80	2,11
150°	0,52	0,62	0,83	1	1,33	1,56	1,73	1,97
145°	0,52	0,61	0,82	1	1,35	1,55	1,75	2,00
140°	0,52	0,61	0,82	1	1,36	1,60	1,77	2,05
135°	0,52	0,60	0,82	1	1,38	1,58	1,79	2,04
130°	0,51	0,59	0,81	1	1,35	1,54	1,77	2,00
125°	0,50	0,59	0,79	1	1,32	1,57	1,75	1,97
Moyenne	0,51	0,60	0,81	1	1,35	1,57	1,77	2,02

VI - 3

$$\tau_3 = 15/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	0,53	0,61	0,81	1	1,32	1,55	1,76	1,99
150°	0,53	0,60	0,81	1	1,35	1,53	1,71	1,95
145°	0,53	0,62	0,81	1	1,32	1,51	1,69	1,95
140°	0,53	0,60	0,81	1	1,32	1,53	1,76	1,98
135°	0,53	0,61	0,82	1	1,34	1,53	1,74	2,01
130°	0,53	0,61	0,82	1	1,33	1,52	1,77	1,96
125°	0,53	0,60	0,83	1	1,31	1,55	1,73	1,96
120°	0,53	0,60	0,82	1	1,34	1,56	1,73	1,96
Moyenne	0,53	0,61	0,82	1	1,33	1,54	1,74	1,97

VI - 4

$$\tau_4 = 20/100$$

λ t	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	0,58	0,67	0,84	1	1,31	1,56	1,76	2,04
150°	0,58	0,68	0,86	1	1,34	1,55	1,74	2,05
145°	0,59	0,66	0,85	1	1,33	1,52	1,73	1,97
140°	0,60	0,66	0,84	1	1,34	1,56	1,75	2,05
135°	0,59	0,66	0,84	1	1,34	1,56	1,76	2,02
130°	0,57	0,64	0,82	1	1,32	1,52	1,72	2,00
125°	0,57	0,63	0,82	1	1,33	1,53	1,76	2,02
120°	0,57	0,64	0,83	1	1,33	1,54	1,72	2,03
Moyenne	0,58	0,66	0,83	1	1,33	1,54	1,74	2,02

Compte tenu de la précision relative avec laquelle ils sont déterminés, la constante de ces nombres à l'intérieur d'un même tableau est satisfaisante ; d'un tableau à l'autre elle est remarquable. Le pouvoir rotatoire relatif est indépendant de la température et du titre dans le domaine étudié.

V-2-3 Le titre en produit actif et le pouvoir rotatoire.

Pour ces quatre mélanges, le pouvoir rotatoire est sensiblement une fonction linéaire de l'inverse du titre (fig. 7) ; ce résultat est mieux vérifié, en ce qui concerne le mélange 10 %, pour les grandes longueurs d'onde que pour les petites.

V-3 EQUIDISTANCES DES "PLANS" DE GRANDJEAN.

Les mesures sont plus difficiles que pour les p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle. Les mélanges p-azoxyphénétol-benzoate de cholestérol donnent moins facilement des préparations homogènes et des "plans" entre verres frottés. Les valeurs des pas sont sensiblement indépendantes de la température dans le domaine 125 - 145° ; elles diminuent légèrement quand on s'approche du point de fusion isotrope. (Tableau VII).

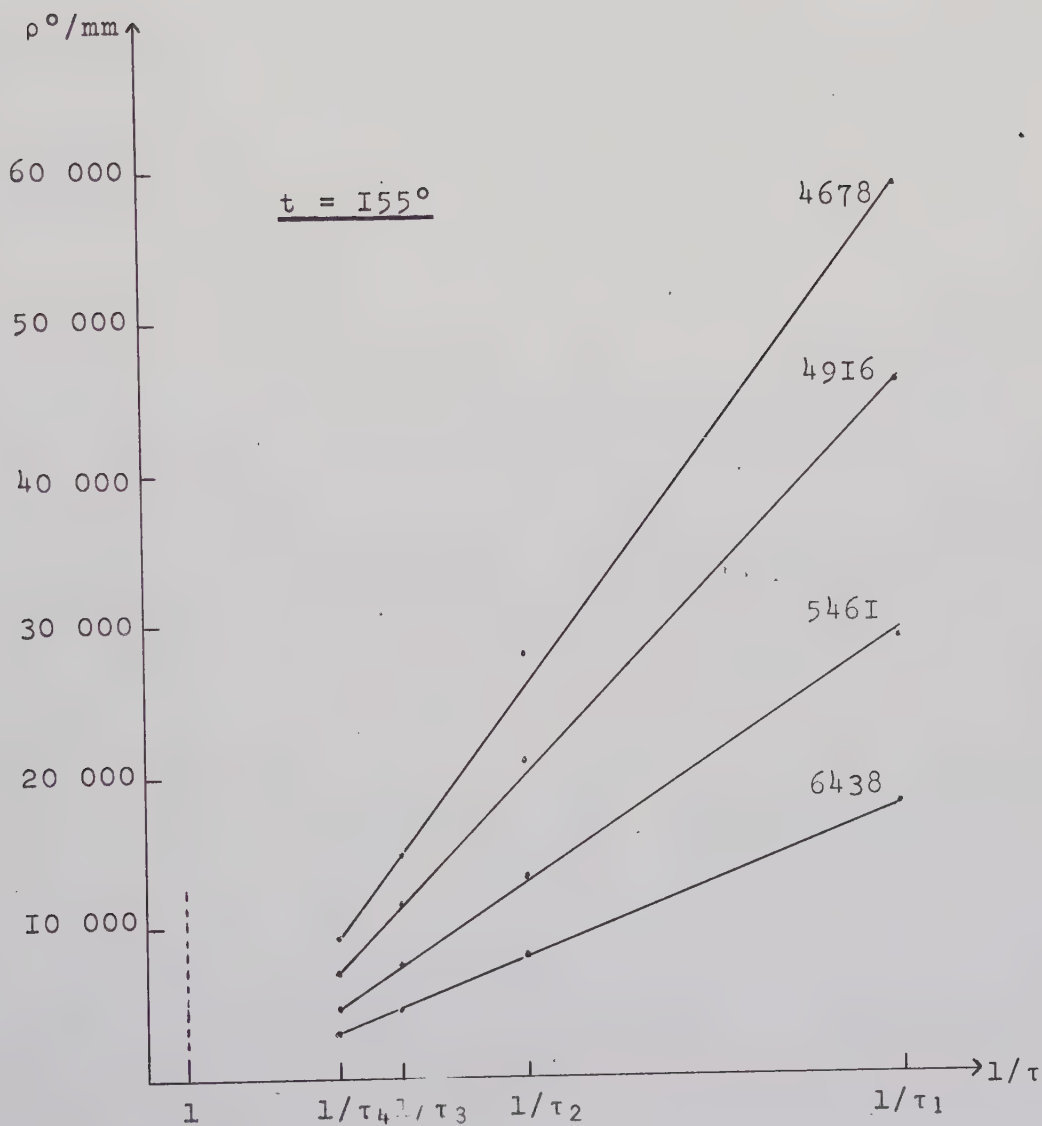


Figure 7a : Benzoate de cholestérol - p-azoxyphénétol.
Pouvoir rotatoire en fonction de l'inverse
du titre en produit actif. (t et λ constants)

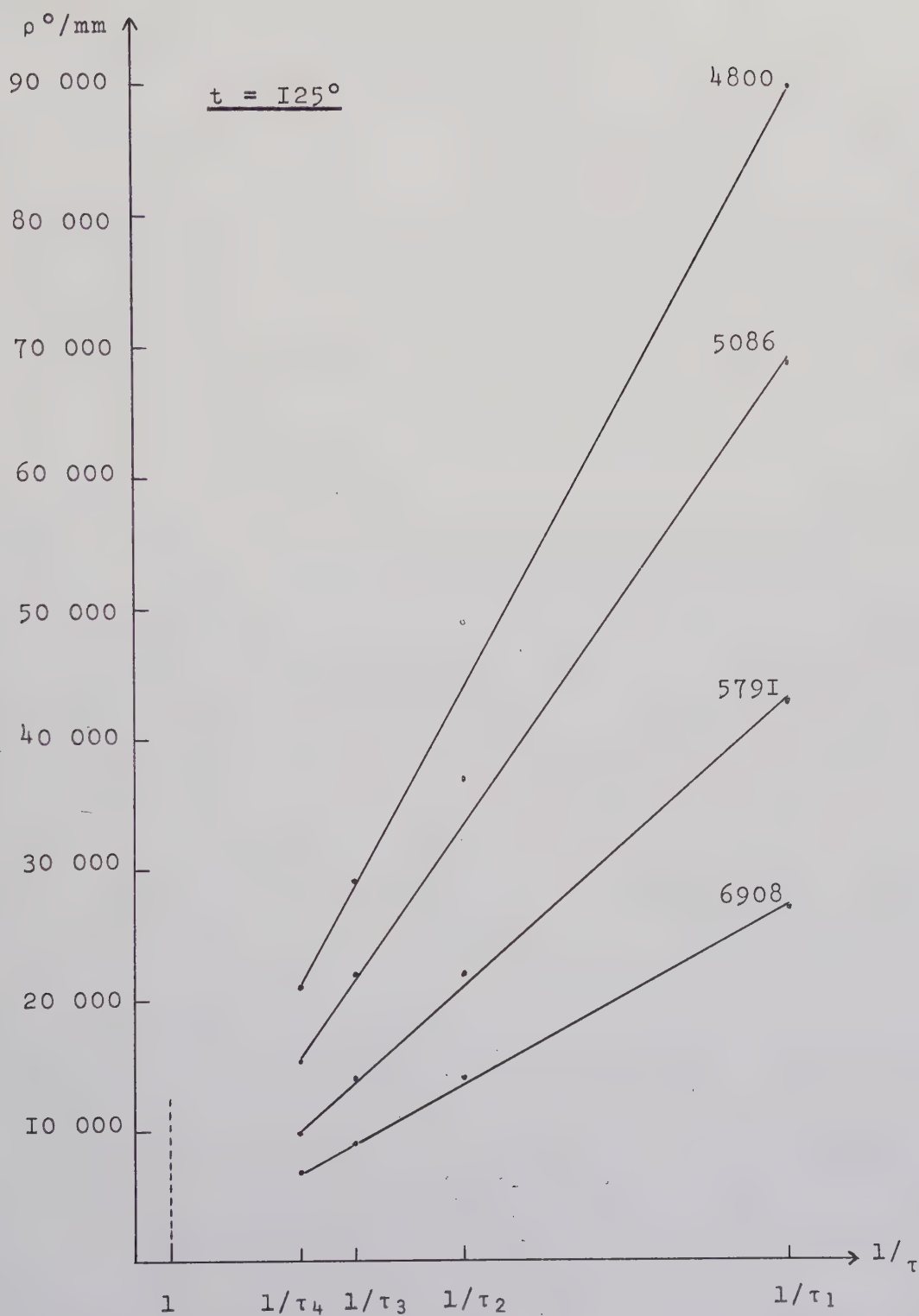


Figure 7b : Benzoate de cholestérol - p-azoxyphénétol. Pouvoir rotatoire en fonction de l'inverse du titre en produit actif.

TABLEAU VII.

PAS (μ) EN FONCTION DU TITRE ET DE LA TEMPERATURE.

τ t	5/100	10/100	15/100	20/100
125-145°	3,20	1,70	1,15	0,85
155°	3,00	1,55	1,05	0,75

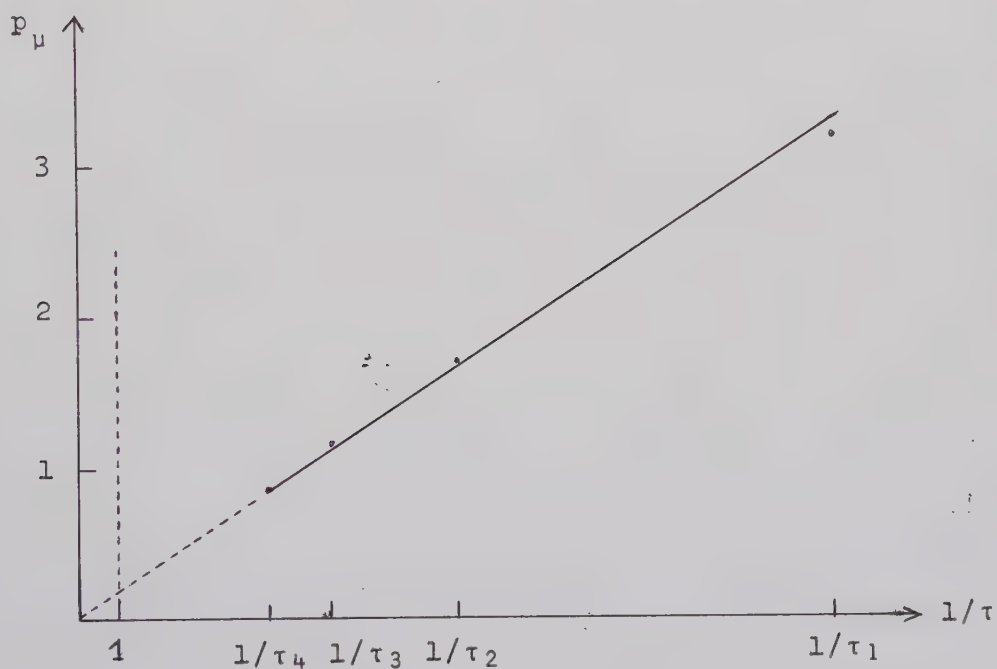


Figure 8 : Benzoate de cholestérol - p-azoxyphénétol . Le pas est proportionnel à l'inverse du titre (les valeurs portées sur la figure correspondent au domaine de température 125-145°).

On trouve une nouvelle fois que le pas est proportionnel à l'inverse du titre (Fig. 8).

V-4 REMARQUE.

Ces résultats ne peuvent-ils être confirmés par des travaux antérieurs ? Les études sur les mélanges ont été malheureusement souvent très qualitatives, avec des titres évalués sans précision, voire à l'estime : généralement les quantités de produits à mélanger n'étaient pas pesées. FRIEDEL (1923) toutefois a publié un travail concernant trois mélanges d'acétate de cholestérol (cholestérique) et de p-azoxyanisole (nématique) en mentionnant les proportions en poids des constituants : 1 partie de cholestérique pour successivement 40, 20 et 10 parties de nématique. Pour ces mélanges de titre $\tau_1 = 2,44/100$, $\tau_2 = 4,76/100$ et $\tau_3 = 9,09/100$, la longueur d'onde d'inversion est loin dans l'infrarouge et le spectre visible est tout entier dans la zone normale où le pouvoir rotatoire croît du rouge au violet ; les conditions sont comparables avec celles de nos mélanges. Le tableau VIII reproduit les résultats de FRIEDEL qui évalue le pouvoir rotatoire en tour par mm.

Il est facile de constater que le pouvoir rotatoire relatif est pratiquement indépendant de la température et du titre. De même les courbes représentant le pouvoir

TABLEAU VIII

POUVOIR ROTATOIRE DE TROIS MELANGES D'ACETATE
DE CHOLESTEROL-P-AZOXYANISOLE EXPRIME EN TOUR PAR MM.

t	100°			125°		
λ	τ_1	τ_2	τ_3	τ_1	τ_2	τ_3
6350	125	69	37,5	23	38	17,1
5850	165	87	50	100	50	2
5350	221	106	60	144	61	4
5050	265	137	90	172	90	5

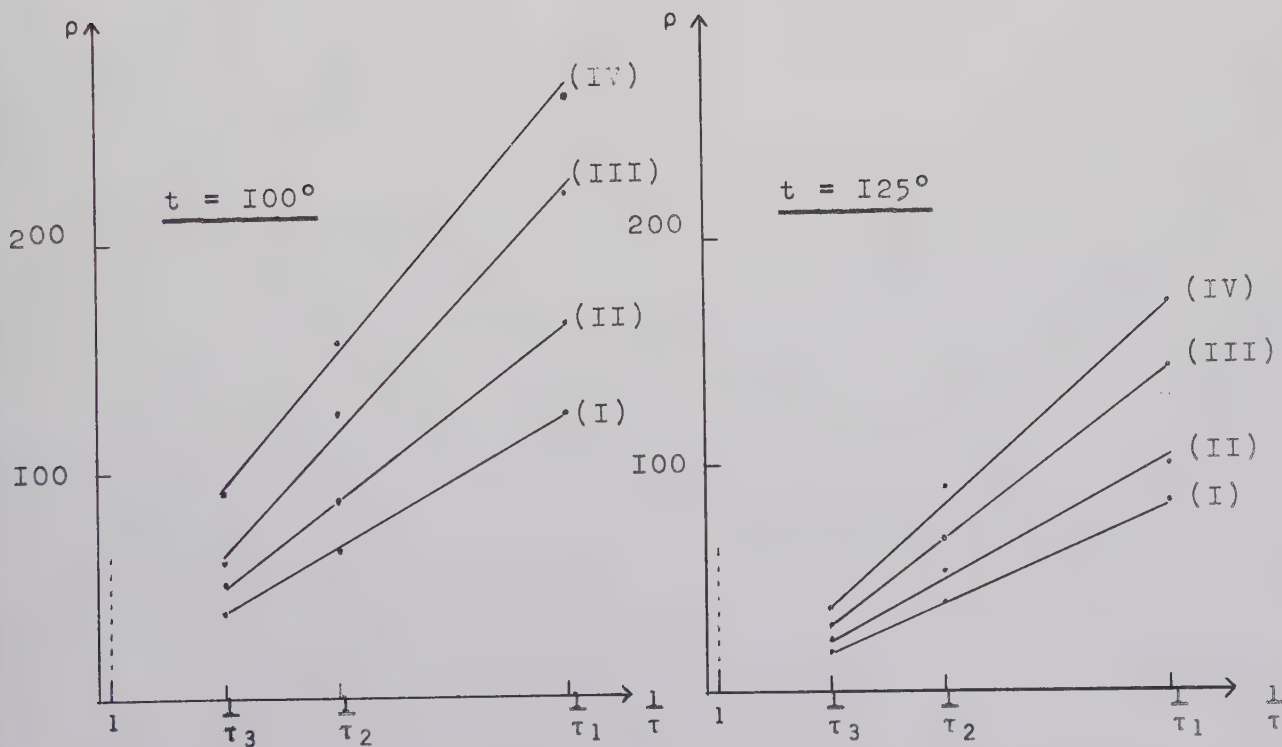


Figure 9 : Les courbes I, II, III, IV correspondent aux longueurs d'onde 6350, 5850, 5350, 5050 $\text{\AA}$.

rotatoire en fonction de l'inverse du titre peuvent être assimilées à des droites, l'accord étant meilleur pour les grandes longueurs d'onde que pour les petites comme on l'avait déjà remarqué. (Fig. 9).

CHAPITRE VI

INTERPRETATION DES RESULTATS.

Considérons la lame cholestérique comme un empilement de lamelles biréfringentes, d'indices n_1 et n_2 . Les lignes neutres $O\xi$ et $O\eta$ (fig. 10) du feuillet élémentaire situé à la côte z font un angle $\phi = \frac{2\pi}{p} z$ avec les lignes neutres ox et oy du feuillet situé à la côte 0. L'axe oz , perpendiculaire au plan xoy , est parallèle à l'axe hélicoïdal ; ox , oy , oz forment un système de référence fixe alors que les axes $o\xi$, $o\eta$ sont des axes tournants. Dans chaque feuillet, les molécules sont parallèles entre elles à l'agitation thermique près.

VI-1 LE PAS ET LE TITRE.

La préparation cristal-liquide cholestérique obtenue par mélange d'un corps nématique et d'un corps cholestérique ne se distingue en rien d'une préparation cristal-liquide cholestérique obtenue à partir d'un cholestérique pur. Or, si le milieu cholestérique est formé de molécules

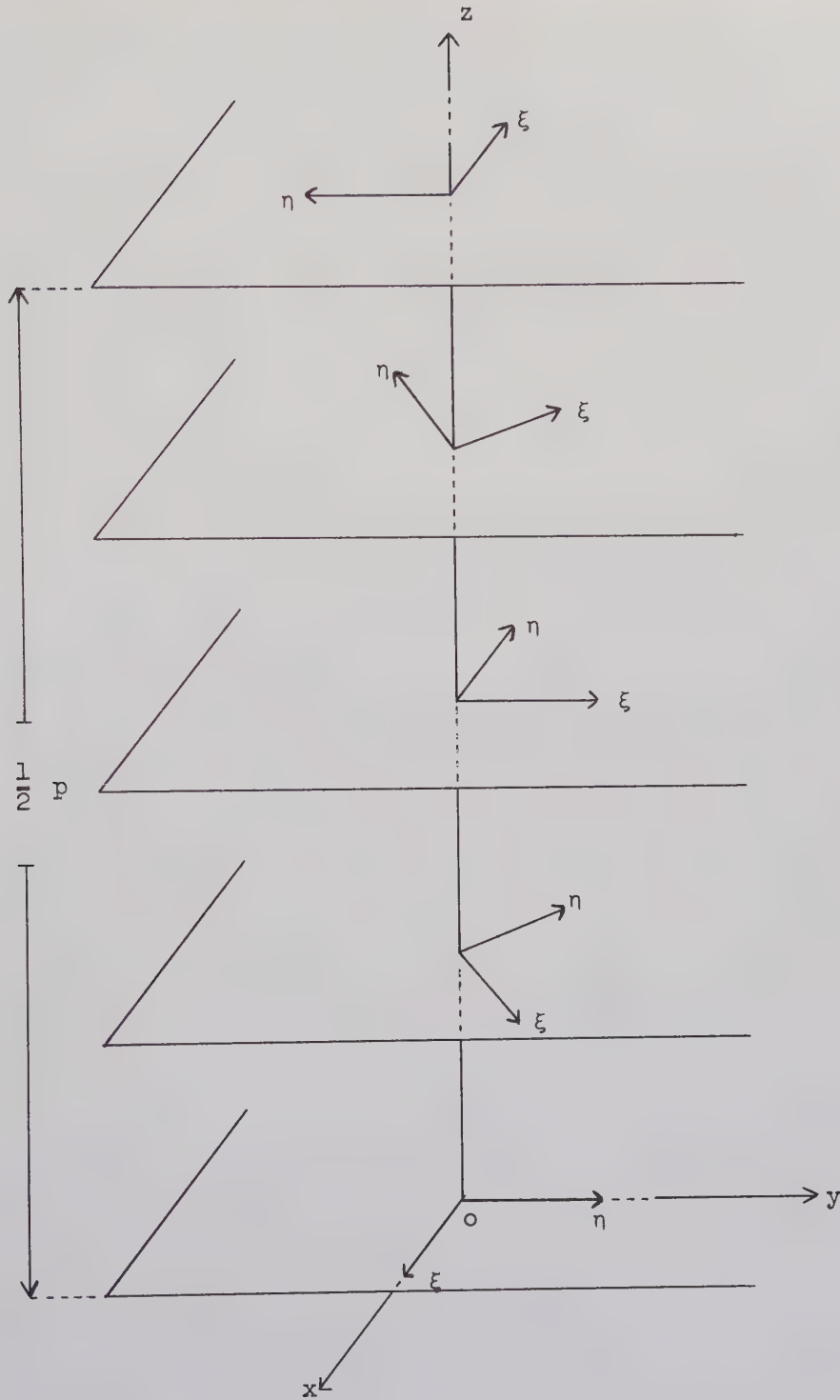


Figure 10 : structure hélicoïdale cholestérique.

empilées hélicoïdalement de façon spontanée, le milieu nématique est par contre formé de molécules qui ont tendance à se placer parallèles les unes aux autres. Il est donc logique de penser que dans un mélange la torsion du milieu est uniquement due aux molécules cholestériques. Est-ce à dire que les molécules nématiques s'intercalent simplement entre les molécules cholestériques situées à deux côtes différentes en conservant leur arrangement nématique et que suivant l'axe optique se succèdent alternativement des milieux à molécules parallèles et tordues ? Peut-être ; mais l'on peut imaginer, avec plus de vraisemblance semble-t-il, que les molécules nématiques réalisent, par une torsion continue de leur empilement, une liaison entre les molécules cholestériques situées à deux côtes différentes, de la même façon qu'elles réunissent les molécules des pellicules adhérentes dans les lames de MAUGUIN. Dans un cas comme dans l'autre, seules les molécules cholestériques sont responsables de la torsion du milieu.

Soit un corps cholestérique pur ; soit m_c la masse de produit contenu dans un petit volume délimité par un cylindre de section unité de hauteur p_{Nc} correspondant à une torsion de 2π . Si on ajoute à la masse m_c du cholestérique une masse m_n de corps nématique, il faudra pour obtenir encore une torsion égale à 2π que le volume envisagé ci-dessus ait une hauteur p_{Nm} telle qu'il contienne encore une masse m_c de cholestérique : sa masse totale sera $m_m = m_c + m_n$. En admet-

tant que les densités du cholestérique pur et du mélange soient les mêmes et en général elles diffèrent peu, on peut écrire

$$\frac{m_m}{m_c} = \frac{P_{Nm}}{P_{Nc}} = \frac{m_c + \frac{1}{\tau}}{m_c} = \frac{1}{\tau} \quad \text{d'où } P_{Nm} = K \cdot \frac{1}{\tau}$$

L'hypothèse simple, attribuant aux seules molécules cholestériques un rôle actif dans la torsion du milieu, montre que le pas est inversement proportionnel au titre. C'est bien ce résultat qui a été trouvé.

VII-2 VERIFICATION DE LA THEORIE DE DE VRIES.

MAUGUIN dès 1911 avait donné les équations de propagation de la lumière suivant l'axe hélicoïdal et montré qu'un tel milieu pouvait transmettre, sans les déformer, deux vibrations elliptiques décrites en sens inverses et ayant leurs grands axes perpendiculaires. Les équations de ces vibrations, à la côte z , rapportées aux axes $o\xi$ et on sont de la forme :

$$\left. \begin{array}{l} E_{\xi} = A \\ E_{\eta} = i B \end{array} \right\} \exp. 2 \pi i \left(\frac{t}{T} - \frac{mz}{\lambda} \right)$$

MAUGUIN a donné également les valeurs de $\frac{A}{B}$ et l'équation bicarrée fournissant les deux valeurs de m qui correspondent à l'une et l'autre des ellipses privilégiées.

Il n'a poussé les calculs que dans le cas où λ est très inférieur au pas p , c'est-à-dire dans le cas des

plages nématiques tordues.

De VRIES (1951) a étudié de façon complète ce qu'il se passe quand λ prend toutes les valeurs possibles par rapport à p . Il a en particulier montré que si λ n'est pas trop petit vis à vis de p et s'il est suffisamment éloigné de la longueur d'onde $\lambda_0 = p n$, c'est-à-dire lorsqu'on est suffisamment loin du domaine de réflexion sélective, on avait $A \neq B$; les vibrations privilégiées sont presque circulaires et la lame cholestérique est douée de pouvoir rotatoire.

La rotation spécifique de la vibration rectiligne émergente (ou si les vibrations privilégiées sont légèrement elliptiques, la rotation du grand axe de la vibration elliptique presque rectiligne émergente) est donnée par la relation :

$$\rho = -2\pi p \frac{\alpha^2 \epsilon}{8 \lambda^2 (1 - \frac{\lambda^2}{p^2 \epsilon})} \quad (1)$$

dans laquelle $\alpha = \frac{n_2^2 - n_1^2}{n_1^2 + n_2^2}$ et $\epsilon = \frac{1}{2} (n_1^2 + n_2^2)$

le terme $(1 - \frac{\lambda^2}{p^2 \epsilon})$ explique le changement de signe du pouvoir rotatoire lorsque λ passe par la valeur $\lambda_0 = p \sqrt{\epsilon} = p \sqrt{\frac{n_1^2 + n_2^2}{2}}$.

Si λ est très inférieur à λ_0 et c'est en général notre cas, ce terme peut être négligé ; en tenant compte d'autre part du fait que $2 (n_1^2 + n_2^2) \neq (n_1 + n_2)^2$

on obtient la formule simplifiée suivante :

$$\rho = - 2 \pi \quad p \quad \frac{(n_2 - n_1)^2}{8 \lambda^2} \quad (2)$$

VI-2-1 Pouvoirs rotatoires relatifs.

Soient $\rho_{\lambda t}$ et $\rho_{\lambda' t}$ le pouvoir rotatoire correspondant à deux longueurs d'onde pour une même température et un même mélange. D'après la formule (2) le pouvoir rotatoire relatif est indépendant du pas

$$\frac{\rho_{\lambda t}}{\rho_{\lambda' t}} = \left[\frac{n_2 - n_1}{n_2' - n_1'} \right]^2 \cdot \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}$$

$(n_2 - n_1)$ représente la biréfringence des feuillets élémentaires ; chacun de ces feuillets, pris individuellement, a une structure nématique puisqu'à une même côte les molécules sont parallèles.

Or CHATELAIN (1937) a montré que le rapport $\left(\frac{n_2 - n_1}{n_2' - n_1'} \right)$ qu'il a appelé la biréfringence relative, était, pour un nématique, indépendant de la température. Il en résulte que le pouvoir rotatoire relatif $\rho_{\lambda t} / \rho_{\lambda' t}$ doit être, lui aussi, indépendant de la température. C'est bien ce qui a été trouvé pour les mélanges de p-cyanobenzalamincinnamates d'amyle et pour les mélanges p-azoxyphénétol-benzoate de cholestérol. (Voir tableaux II et VI).

Remarque :

En admettant pour la biréfringence des feuillets

élémentaires des mélanges p-azoxyphénétol-benzoate de cholestérol celle du p-azoxyphénétol pur, on peut calculer les rapports théoriques (tableau IX)

$$R = \left(\frac{n_2 - n_1}{n_2' - n_1'} \right)^2 \cdot \frac{\lambda'^2}{\lambda^2}$$

Tableau IX : Rapports théoriques pour le p-azoxyphénétol pur.

$\lambda(\text{\AA})$	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
R	0,46	0,55	0,78	1	1,37	1,63	1,90	2,19

Bien que l'ordre de grandeur soit comparable, il y a un désaccord, au maximum de l'ordre de 10 %, entre les pouvoirs rotatoires relatifs et les rapports théoriques. La loi de dispersion du p-azoxyphénétol n'est peut être pas tout à fait la même dans les mélanges. Le p-azoxyphénétol est coloré en jaune -il présente une bande d'absorption dans le violet- alors que le benzoate de cholestérol est un corps blanc ; la dispersion très forte pour le premier est sûrement beaucoup plus faible pour le second. De plus il peut y avoir un déplacement de la bande d'absorption du p-azoxyphénétol en présence de benzoate de cholestérol, ce qui modifierait encore la loi de dispersion.

VI-2-2 Le pouvoir rotatoire et le pas.

La formule simplifiée fait apparaitre, pour une longueur d'onde donnée, une proportionnalité directe

entre le pouvoir rotatoire et le pas dans la mesure où la biréfringence de la lamelle élémentaire est la même quel que soit le titre du mélange.

On a trouvé expérimentalement que. :

- le pas est proportionnel à l'inverse du titre en produit actif.
- le pouvoir rotatoire varie seulement linéairement avec l'inverse de ce même titre pour une longueur d'onde et une température données.

Il s'en suit immédiatement que le pouvoir rotatoire expérimental varie linéairement avec le pas (Fig. n°II et n° I2, pour les températures 130° et 140°, pour les mélanges de p-azoxyphénétol-benzoate de cholestérol par exemple). L'accord avec la théorie n'est qu'approché, mais que vient-on de faire exactement en traçant ces figures ?

Pour trouver la loi expérimentale de variation du pouvoir rotatoire avec le titre, on a comparé les pouvoirs rotatoires des différents mélanges à une même température. Ceci n'est certainement pas valable car à 160° par exemple le mélange 5 % est encore cristal-liquide alors que le 20 % est déjà isotrope. Dans une théorie récente sur l'état nématique MAIER et SAUPE (1959-1960) ont montré que les propriétés de deux cristaux-liquides étaient semblables lorsque ces corps avaient le même degré d'ordre. Selon eux, tous les liquides

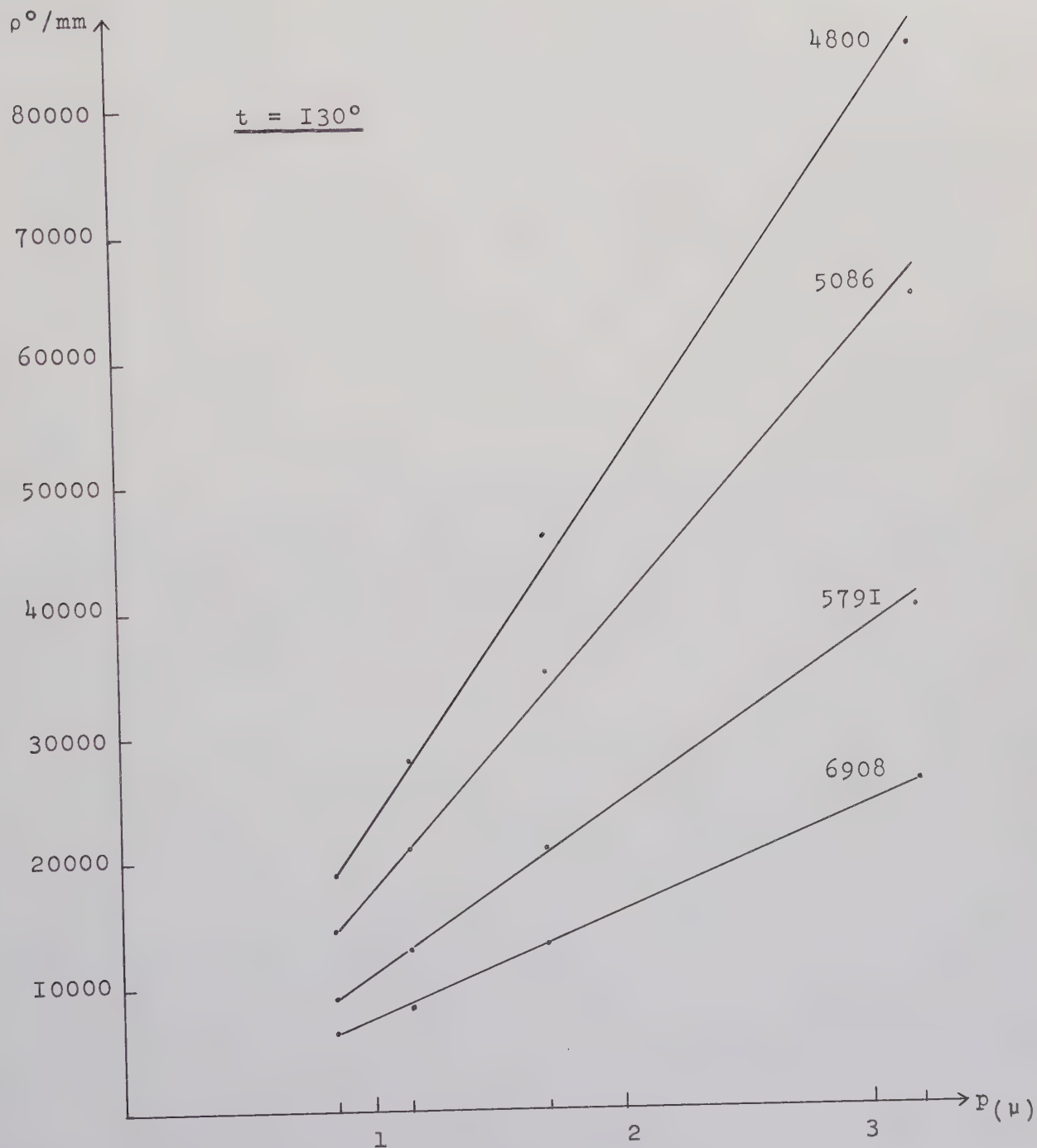


Figure II : p-azoxyphénétol - benzoate de cholestérol
Pouvoir rotatoire en fonction du pas.

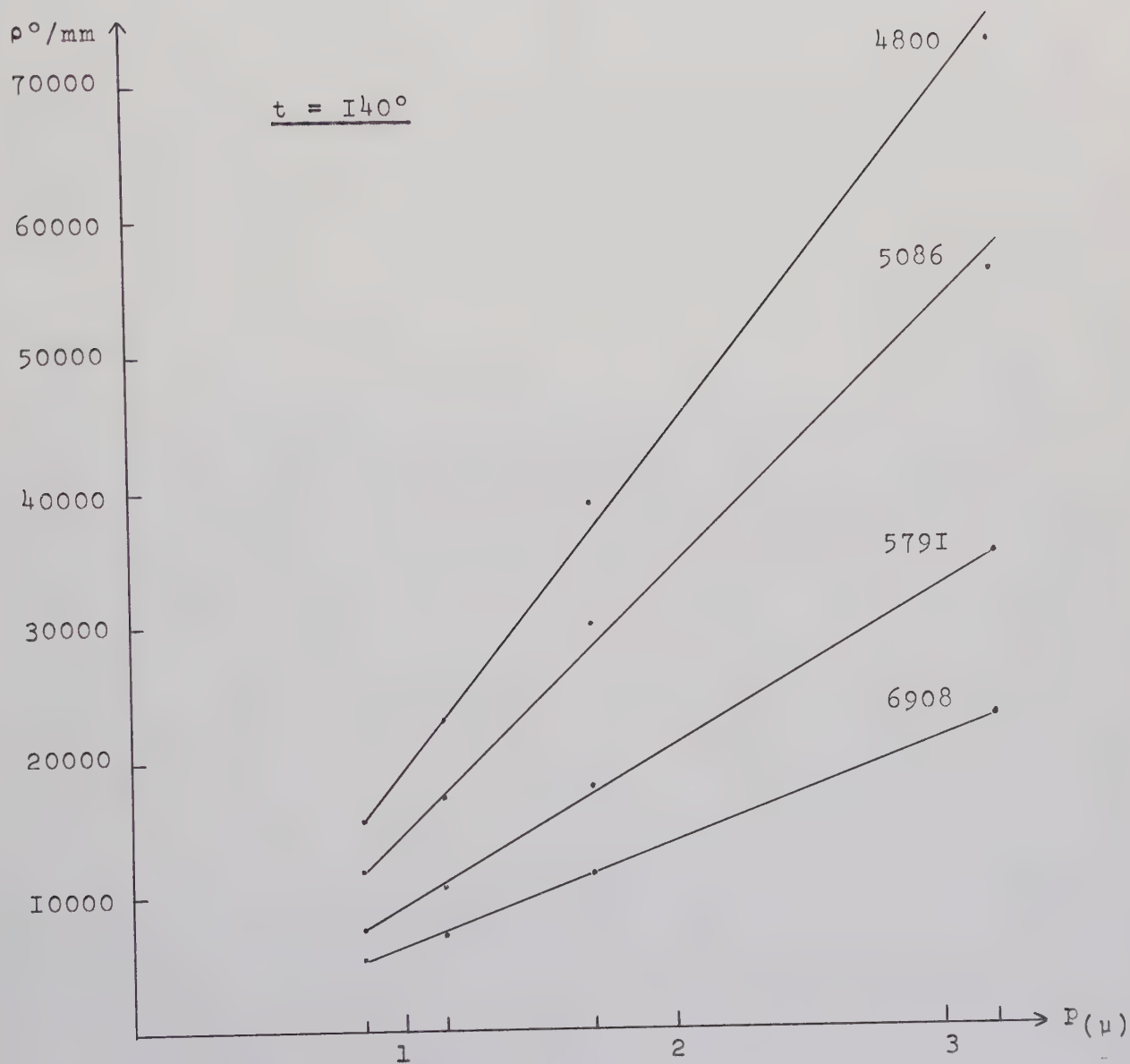


Figure I2 : p-azoxyphénétol - benzoate de cholestérol.
Pouvoir rotatoire en fonction du pas.

nématiques possèderaient le même degré d'ordre si on les prenait non pas à la même température vraie, mais à la même température "réduite" θ définie par la relation :

$$\theta = \frac{T}{T_f} \times \frac{d_f^2}{d^2}$$

dans laquelle T et T_f sont des températures absolues correspondantes aux températures centésimales t et t_f (t = température vraie et t_f = température de fusion isotrope) et d et d_f les densités pour ces températures. Exprimée en température réduite la température de fusion isotrope est égale à 1 pour tous les nématiques. Il est facile de constater, en faisant les calculs numériques, que $(1 - \theta)$ est proportionnel à $t_f - t$ dans les limites entre lesquelles T varie. Pour que des corps nématiques de températures de fusion isotrope t_{f1} , t_{f2} ... aient le même degré d'ordre il faudrait, d'après cette théorie, les considérer respectivement aux températures t_1 , t_2 , ... telles que :

$$t_{f1} - t_1 = t_{f2} - t_2 \dots \text{etc.}$$

Sans qu'une vérification complète de la théorie de MAIER et SAUPE ait été entreprise, deux résultats expérimentaux obtenus au laboratoire sont en assez bon accord avec elle pour justifier son emploi ici.

a) - DELORD et FALGUEIRETTES (1955) ont déterminé expérimentalement par diffusion des rayons X le degré

d'ordre du p-azoxyphénétolite à diverses températures ; la valeur théorique calculée par MAIER et SAUPE pour la température de fusion isotrope vient se placer parfaitement dans la suite des valeurs expérimentales et les valeurs du degré d'ordre pour les mêmes températures réduites sont les mêmes pour le p-azoxyphénétolite et le p-azoxyanisole.

b) - GERMAIN et CHATELAIN (1964) ont mesuré les indices de différents mélanges nématiques de p-azoxyanisole et de p-azoxyphénétolite. Ils ont trouvé que les indices des mélanges se déduisent par additivité des indices des constituants à condition de prendre pour valeurs des indices celles qui correspondent aux mêmes températures réduites.

En s'appuyant sur cette théorie, les mélanges 5, 10, 15 et 20 % passant à l'état isotrope respectivement à 163°5, 161°5, 160° et 158° au pouvoir rotatoire correspondant à la température t pour le mélange 5/100, il faut comparer les pouvoirs rotatoires correspondants aux températures $(t - 2^\circ)$, $(t - 3^\circ5)$, $(t - 5^\circ5)$ pour les autres mélanges. Pour simplifier on écrira pouvoir rotatoire à la température t compensée (symbolisée par t^*)

Il faut vérifier que :

$$\frac{\rho_{\lambda t^*}}{p} = k \quad \lambda_{t^*} = C^{te} \quad \text{pour } \lambda \text{ et } t^* \text{ données.}$$

Exemple : $t^* = 125^\circ$ $\lambda = 4678 \text{ \AA}^\circ$.

	$\rho_{\lambda t}^*$	p	$k_{\lambda t}^*$	Moy.	Ecart %
τ_1	102 °/μ	3,20 μ	32 °/μ ²		0
τ_2	56	1,70	33	32	+ 3,1
τ_3	34	1,15	30		- 6,2
τ_4	26	0,85	31		- 3,1

Les écarts % de $k_{\lambda t}^*$ à la valeur moyenne calculée pour chaque λ et chaque t^* (de 125° à 155°) excèdent rarement 10 % (7 cas sur 224) sans jamais atteindre 15 % ; l'accord est bon, compte tenu de l'erreur sur $\rho_{\lambda t}^*$ et sur p. Ces écarts sont toujours positifs pour les mélanges τ_1 et τ_2 toujours négatifs pour les mélanges τ_3 et τ_4 (à 5 exceptions près). Les écarts moyens, c'est-à-dire toutes λ et toutes t^* confondues pour un même τ , ressortent respectivement à + 4,8%, + 5,1% , - 5,7% et - 4,9% pour les mélanges 5, 10 , 15 et 20% ; ils sont représentés graphiquement sur la figure (13) pour laquelle la constante $k_{\lambda t}^*$ a été prise arbitrairement égale à 1'unité.

Remarques :

a) - En prenant la formule simplifiée (2), on augmente le dénominateur par rapport à la formule complète et cette augmentation est plus sensible pour le mélange 20 % que pour le mélange 5 % ; cependant il faut tenir compte du fait que l'on conserve au numérateur la biréfringence du p-azoxy-

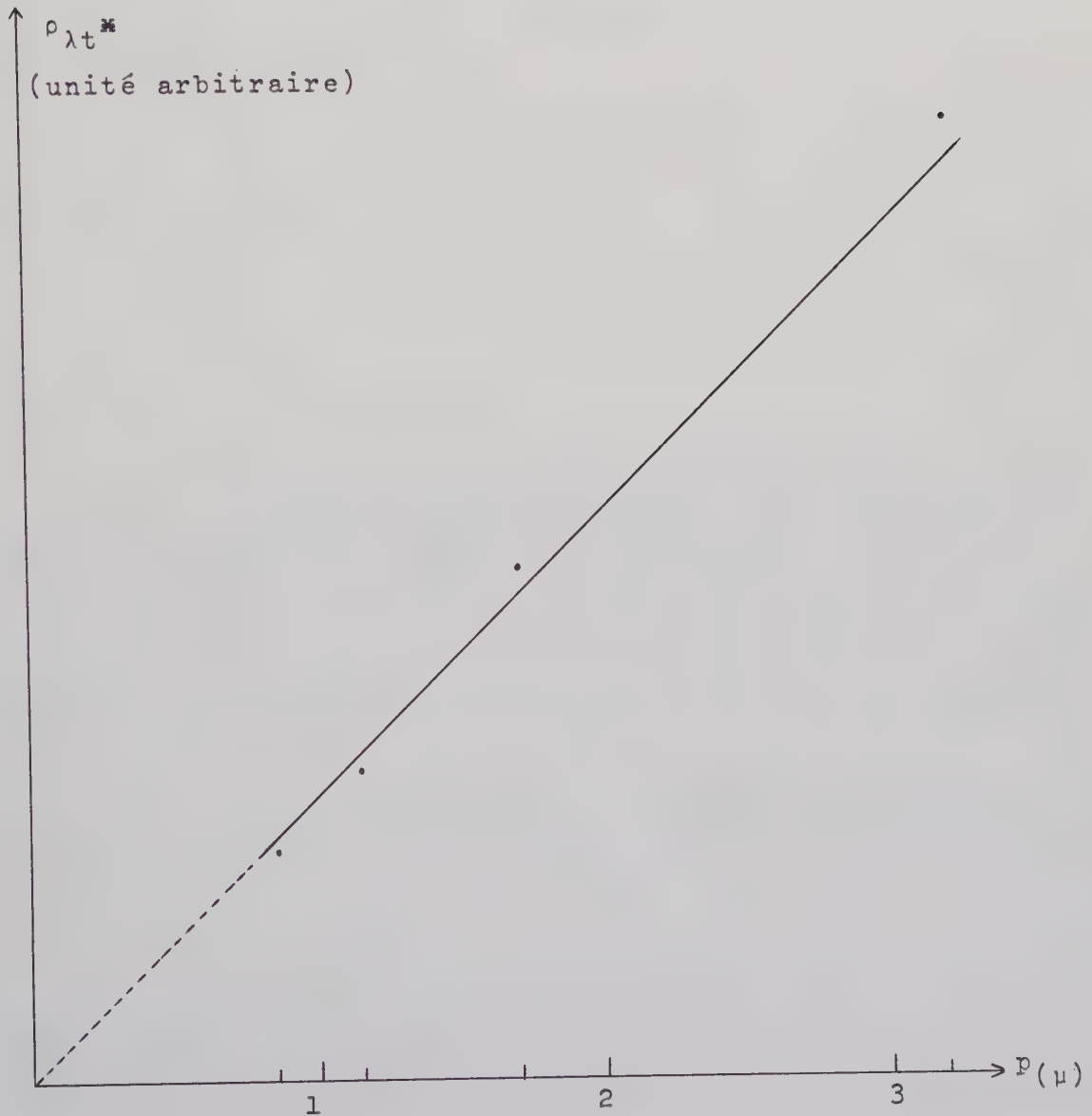


Figure I3 : A une même température compensée , le pouvoir rotatoire est proportionnel au pas.

$$p_{\lambda t}^* = k_{\lambda t}^* \cdot p \quad (\text{sur la figure } k_{\lambda t}^* = 1)$$

phénétole pur qui est sûrement supérieure à la biréfringence. du feuillet contenant 20 % de benzoate de cholestérol. Il s'établit une compensation qui fait que les résultats obtenus avec la formule simplifiée restent aussi bons pour le 20 % que pour les teneurs plus faibles.

b) - La même vérification n'a pu être faite avec les cyanobenzalaminocinnamates d'amyle. A cause des transformations que subissent ces corps au chauffage, les températures de fusion isotrope n'ont pas été déterminées de façon suffisamment précise.

VI-2-3 Calcul théorique de la valeur absolue du pouvoir rotatoire.

La théorie convenant bien du point de vue qualitatif, il reste à la juger au point de vue quantitatif.

Les résultats étant semblables pour tous les mélanges, on peut en considérer un à titre d'exemple, soit le mélange 5 %.

Son point de fusion isotrope est de 2° inférieur à celui du p-azoxyphénétole pur ; d'après la théorie de MAIER et SAUPE, il faut prendre pour indices du feuillet élémentaire à une température donnée ceux du p-azoxyphénétole à une température majorée de 2° . En remplaçant p par les pas expérimentaux et n_1 et n_2 par des valeurs ainsi déduites du tableau IV (chap.V) dans la formule (1), on obtient les résultats consignés dans le tableau IX.

TABLEAU IX : POUVOIR ROTATOIRE THEORIQUE DU MELANGE 5 %

t	λ p	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
160°	2,9	13 600°	16 500°	23 000°	30 000°	40 000°	47 000°	54 000°	64 000°
155°	3,0	16 900	21 000	30 000	37 000	50 000	60 000	69 000	80 000
150°	3,1	19 900	24 000	35 000	44 000	59 000	71 000	81 000	96 000
145°	3,2	23 000	27 000	40 000	50 000	68 000	81 000	93 000	109 000
140°	3,2	25 000	30 000	43 000	54 000	74 000	88 000	100 000	118 000
135°	3,2	27 000	32 000	46 000	57 000	79 000	94 000	107 000	126 000
130°	3,2	28 000	34 000	48 000	60 000	83 000	100 000	114 000	133 000
125°	3,2	29 000	35 000	50 000	62 000	87 000	105 000	119 000	139 000

Si on compare ces valeurs à celles du tableau (V-1), on voit qu'elles sont plus élevées que les valeurs expérimentales surtout pour les températures voisines du point de fusion isotrope.

Pour expliquer cet écart, on peut supposer que dans chaque lamelle élémentaire les longues molécules de p-azoxyphénétol ne sont pas parallèles à la lamelle, mais sont inclinées sur son plan -ce qui ne paraît pas anormal étant donnée la forme des molécules de benzoate de cholestérol- de telle sorte que, pour une onde se propageant suivant l'axe de l'empilement hélicoïdal, la biréfringence de la lamelle soit inférieure à la biréfringence maximale. Pour chaque température et chaque longueur d'onde on a déterminé dans tous les cas, l'angle convenable et adopté la valeur moyenne comme angle d'inclinaison ; ensuite on a recalculé le pouvoir rotatoire en tenant compte de cet angle. Les résultats sont donnés dans le tableau X.

Les écarts entre le pouvoir rotatoire observé et le pouvoir rotatoire calculé en prenant pour les indices les valeurs entraînées par l'inclinaison des molécules sont acceptables étant données les erreurs sur les divers paramètres. Ils varient cependant de façon systématique avec la longueur d'onde.

Les faibles différences entre les résultats

TABLEAU X : POUVOIRS ROTATOIRES CALCULES

$\alpha_D = 5/100$ angle d'inclinaison 17°

X - 1

t	λ p	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
160°	2,9	11 000°	13 300°	17 800°	24 000°	32 000°	38 000°	43 000°	51 000°
155°	3,0	13 600	16 500	24 000	29 000	40 000	48 000	54 000	63 000
150°	3,1	15 900	19 400	28 000	35 000	47 000	56 000	64 000	75 000
145°	3,2	18 000	22 000	32 000	40 000	54 000	64 000	73 000	85 000
140°	3,2	19 600	24 000	34 000	43 000	58 000	69 000	79 000	92 000
135°	3,2	21 000	26 000	36 000	45 000	62 000	74 000	84 000	98 000
130°	3,2	22 000	27 000	38 000	47 000	65 000	79 000	88 000	103 000
125°	3,2	23 000	28 000	39 000	49 000	68 000	82 000	93 000	108 000

X - 2

$\tau_2 = 10/100$ Angle d'inclinaison $17^\circ 40'$

t	λ p	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	1,55	6 900°	8 300°	11 700°	14 500°	19 600°	24 000°	27 000°	31 000°
150°	1,60	8 100	9 800	13 900	17 200	23 000	28 000	32 000	37 000
145°	1,70	9 500	11 500	16 300	20 000	28 000	33 000	37 000	43 000
140°	1,70	10 400	12 600	17 800	22 000	30 000	36 000	40 000	47 000
135°	1,70	11 200	13 500	19 100	24 000	32 000	38 000	43 000	51 000
130°	1,70	11 900	14 300	20 000	25 000	34 000	41 000	46 000	54 000
125°	1,7	12 400	14 900	21 000	26 000	36 000	43 000	48 000	56 000

X - 3

$\tau_3 = 15/100$ Angle d'inclinaison $22^\circ 20'$

t	λ p	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	1,05	4 300°	5 000°	6 900°	8 500°	11 200°	13 200°	15 100°	17 600°
150°	1,10	5 100	6 000	8 400	10 300	13 800	16 400	18 600	22 000
145°	1,15	5 900	7 000	9 700	11 900	16 100	19 100	22 000	25 000
140°	1,15	6 400	7 600	10 600	13 100	17 600	21 000	24 000	27 000
135°	1,15	7 000	8 200	11 400	14 000	19 000	22 000	25 000	30 000
130°	1,15	7 400	8 700	12 100	15 000	20 000	24 000	27 000	31 000
125°	1,15	7 700	9 200	12 800	15 800	21 000	25 000	28 000	33 000
120°	1,15	8 000	9 500	13 300	16 400	22 000	26 000	30 000	34 000

X - 4

 $\tau_4 = 20/100$ Angle d'inclinaison $24^\circ 50'$

t	λ p	6 908	6 438	5 791	5 461	5 086	4 916	4 800	4 678
155°	0,75	3 100°	3 600°	4 800°	5 700°	7 400°	8 700°	10 000°	11 200°
150°	0,80	3 800	4 400	5 900	7 200	9 300	11 000	12 400	14 300
145°	0,85	4 400	5 100	6 900	8 500	11 100	12 900	14 700	17 000
140°	0,85	4 800	5 600	7 600	9 300	12 200	14 300	16 200	18 700
135°	0,85	5 200	6 100	8 200	10 100	13 200	15 400	17 400	20 000
130	0,85	5 600	6 500	8 800	10 700	14 100	16 500	18 500	21 000
125°	0,85	5 900	6 800	9 300	11 300	14 800	17 300	19 500	23 000
120°	0,85	6 10	7 100	9 600	11 700	15 500	18 100	20 000	24 000

expérimentaux et ceux calculés doivent provenir, comme on l'avait déjà signalé plus haut, d'une dispersion de biréfringence différente pour les mélanges et pour le p-azoxyphénétol pur.

VI-3 CONCLUSION.

Les formules de De VRIES rendent compte quantitativement des valeurs des pouvoirs rotatoires relatifs avec une bonne approximation. La formule complète permet de calculer les valeurs absolues. Ces résultats sont assez voisins des résultats expérimentaux ; l'accord a pu être amélioré par une hypothèse supplémentaire relative à l'inclinaison des molécules de p-azoxyphénétol. Cependant, des écarts de l'ordre de grandeur des erreurs de mesures mais systématiques subsistent.

CHAPITRE VII

LES DISCONTINUITES DE GRANDJEAN

VII-1 DISCUSSION CRITIQUE DES "PLANS" DE GRANDJEAN.

Fondu dans une fente de clivage de mica, le cristal-liquide cholestérique paraît divisé en bandes parallèles au bord et séparées les unes des autres par des lignes nettes traçant les lieux d'égale épaisseur. Faut-il voir, dans ces lignes, les intersections avec le support cristallin de plans différenciés, équidistants, existant dans le liquide ? La réflexion sélective est-elle un argument décisif en faveur de cette hypothèse ? Certainement pas : la présence de tels plans pose des énigmes et ne résoud pas totalement le problème de la réflexion.

Dans la structure admise pour la lame homogène cholestérique -tout au moins pour les corps cholestériques purs- aucune des lamelles élémentaires empilées hélicoïdalement ne se distingue de ses voisines. Pourquoi y aurait-il alors, perpendiculairement à l'axe optique, des plans privi-

légies ? (✱)

Pourquoi les "plans" de GRANDJEAN ne sont-ils visibles que dans des préparations d'épaisseur variable ? Pourquoi sont-ils particulièrement nets dans les zones d'épaisseurs les plus faibles ?

Pourquoi s'établissent-ils parfaitement dans une fente de clivage d'un minéral comme le mica ou l'orpiment et beaucoup moins bien, dans les cas les plus favorables, et pas du tout, généralement, entre deux lames de verre même si elles forment un coin très mince ?

Pourquoi apparaissent-ils comme l'intersection par une face du support d'une famille de plans parallèles à l'autre face, sans qu'on puisse savoir s'ils coupent la paroi supérieure ou la paroi inférieure, la préparation retournée face pour face présentant le même aspect dans les moindres détails ? Pourquoi ne coupent-ils toujours qu'une face et jamais les deux ? Pour quelles raisons distingue-t-on les bords des "plans" aussi nettement que la mise au point soit faite sur l'une ou l'autre face de la préparation, même lorsqu'on

(✱) - Il est facile de s'assurer que dans une lame bholestérique obtenue par mélange nématique-cholestérique, ce rôle ne peut être imputé à des lamelles composées exclusivement de molécules cholestériques : en attribuant aux feuillettes une épaisseur de 3 à 5 Å°, la distance séparant de telles lamelles serait de l'ordre de 1/100 à 1/500 de l'équidistance des "plans" de Grandjean.

opère avec un objectif de fort grossissement?

Comment expliquer les dégradés de teintes, ces variations de couleurs qui font la beauté des "plans" en lumière blanche ? On peut voir, par exemple, la teinte bleuâtre ombrant le bord d'un "plan" passer progressivement au vert, virer au jaune -voire à l'orangé- à la limite du "plan" suivant pour revenir brutalement au bleu ou bleu-vert sitôt cette limite franchie. Ainsi plusieurs "plans" successifs tout en se parant de multiples couleurs, peuvent présenter sur leur bord la même couleur à quelques nuances près. Rien dans l'hypothèse des "plans" ne permet de comprendre ces dégradés.

D'autre part, si la présence d'une famille de "plans" réflecteurs peut justifier la sélectivité de la réflexion, elle n'explique absolument pas l'état de polarisation. (Voir chap. I).

Enfin s'il existe une stratification susceptible de diffuser ou de diffracter la lumière, à la façon d'un réseau, on devrait apercevoir outre le maximum principal des maxima secondaires. MATHIEU (1938) n'a rien observé de semblable.

VII-2 LA STRUCTURE HELICOIDALE ET LA REFLEXION SELECTIVE.

Dans les équations des vibrations trans-

mises (chap. VI), m joue le rôle d'un indice, mais ce n'est pas un vrai indice car les vibrations sont rapportées à des axes mobiles tournant de l'angle $\phi = \frac{2\pi}{p} z$.

Lorsqu'on étudie les solutions de l'équation bicarrée donnant m_1 et m_2 , on trouve que l'une des racine, m_2 est quel que soit λ , toujours supérieure à n_2 ; par contre l'autre racine m_1 , qui correspond à la vibration qui tourne en sens inverse des axes mobiles $O\xi$ et $O\eta$ est toujours inférieure à n_1 et peut être nulle ou négative et même, au voisinage de λ_0 , imaginaire pure. Lorsque l'indice fictif m_1 est nul, cela veut dire que le vecteur électrique est immobile par rapport aux axes $O\xi$ et $O\eta$: comme il s'agit d'axes tournants, en réalité le vecteur électrique considéré à un instant donné tourne quand z varie du même angle ϕ que les axes.

De VRIES a calculé, dans un cas particulier, la valeur de l'intensité réfléchie au passage du milieu extérieur dans le milieu cholestérique, lorsque λ est très peu différent de λ_0 . Nous avons pu généraliser ses résultats, à savoir :

- dans un certain domaine autour de λ_0 , la vibration qui correspond à m_1 est réfléchie totalement si la lame cholestérique est assez épaisse.

- La lumière réfléchie est circulaire et tourne dans le même sens que la vibration incidente.

La théorie électromagnétique de propagation de la lumière suivant l'axe hélicoïdal dans une préparation cholestérique ne fait plus intervenir les plans de GRANDJEAN pour expliquer la réflexion circulaire sélective. L'existence des plans en tant que réalité physique perd ainsi son argument majeur et même fondamental puisque cette réflexion les avait fait concevoir avant leur découverte. Il reste cependant à expliquer le phénomène qui se manifeste dans l'expérience de GRANDJEAN. Sans préciser nettement sa pensée De VRIES émet l'hypothèse suivant laquelle les lignes sont causées par des déformations périodiques de la structure hélicoïdale imposées par les conditions aux limites. La dégénérescence des bords des "plans" en fil lorsqu'un mélange dextre-sénestre passe à l'état nématique avait déjà conduit FRIEDEL (1922) à formuler que "les plans de GRANDJEAN qui sont certainement des discontinuités équidistantes de la structure, sont probablement des discontinuités de la torsion".

FALGUEIRETTES nous a suggéré que les parois pouvaient entraîner une modification périodique du pas en fonction de l'épaisseur.

VII-3 LA STRUCTURE HELICOIDALE A PAS VARIABLE.

VII-3-1 Les bases de l'hypothèse.

Supposons que les parois inférieure et supérieure du coin dans lequel on fait fondre le cristallin liquide cholestérique imposent une orientation donnée aux mo-

lécules qui sont à leur contact ; une structure hélicoïdale de pas normal p_N ne peut généralement pas s'établir en satisfaisant aux conditions aux limites, sauf pour certaines épaisseurs bien déterminées. Entre ces épaisseurs la structure normale se déforme pour s'adapter aux conditions imposées aux limites en adoptant un pas p différent de p_N . Cette hypothèse peut se justifier avant toute vérification expérimentale par des considérations comparées sur l'obtention des lames hélicoïdales de MAUGUIN d'une part et des "plans" de GRANDJEAN d'autre part.

Les cristaux peuvent exercer des actions orientatrices sur les corps mésomorphes. Cette propriété, qui est générale dans le cas des nématiques, permet de réaliser facilement les lames tordues de MAUGUIN. Le p-azoxyphénétol, par exemple, s'oriente sur un plan de mica muscovite : les directions d'allongement des molécules sont parallèles au plan et font un angle de 30° avec la trace de g^1 . Dans une fente de clivage de ce minéral, l'orientation diffère sur les deux faces : par rapport à la trace de g^1 les axes des molécules font leur angle de 30° à gauche sur une paroi, à droite sur la deuxième et la lame cristal-liquide soumise à ces actions orientatrices discordantes prend une structure hélicoïdale avec une torsion totale de 60° .

CHATELAIN (1943) ensuite, a obtenu des lames

hélicoïdales de MAUGWIN de grandes dimensions en fondant un corps nématique entre des lames de verre frottées dont les directions de frottement n'étaient pas superposées.

Si l'on se rappelle :

a) - que les "plans" de GRANDJEAN s'établissent facilement dans une fente de clivage de certains minéraux, tels les micas,

b) - que nous avons obtenu des "plans" très beaux par leur régularité entre des lames de verre frottées, on remarque alors que dans les deux phénomènes examinés, on retrouve des parois cristallines et des parois de verre frottées. Des parois qui sont capables d'imposer une torsion à un milieu nématique, c'est-à-dire, à un milieu essentiellement parallèle, sont probablement capables de créer des distorsions dans un milieu spontanément hélicoïdal.

VII-3-2 La variation périodique du pas.

Entre les épaisseurs pour lesquelles la structure s'enroule avec le pas normal, les orientations imposées par les parois peuvent faire prendre à l'angle des directions d'allongement des molécules de deux feuillets cholestériques élémentaires successifs une valeur $\Delta\phi$ différente de celle de l'angle normal ou spontané $\Delta\phi_N$. L'angle $\Delta\phi$ est-il plus grand que l'angle $\Delta\phi_N$? Est-il plus petit ? Varie-t-il de part et d'autre de la valeur angulaire normale ? Le point reste à élucider, mais il n'est pas capital ; si rien

ne permet de trancher absolument en faveur de l'une de ces trois hypothèses c'est parce qu'elles conduisent à des conclusions semblables. L'analogie avec les nématiques pour lesquels, dans les lames tordues, on ne peut que diminuer le pas infini de la structure parallèle et la considération que, du moins pour les cholestériques purs, l'angle $\Delta\phi_N$ en liaison avec l'encombrement stérique des molécules doit être minimal, incitent à choisir la première solution. Admettons donc que $\Delta\phi$ ne peut être que plus grand que $\Delta\phi_N$ et que le pas normal correspond au pas maximal. Soit $\alpha = u\pi$ avec $0 < u \leq 1$ l'angle des directions D et D' imposées aux axes des molécules sur les deux parois d'un coin. Pour les épaisseurs :

$$e_1 = u \frac{p_N}{2} , \quad e_2 = (u + 1) \frac{p_N}{2} \quad \dots$$

et d'une façon générale

$$e_k = (u + k - 1) \frac{p_N}{2} , \quad e_{k+1} = (u + k) \frac{p_N}{2} \quad \dots$$

s'établissent des structures normales ; les torsions totales correspondantes ont pour valeurs $\phi_k = (u + k - 1)\pi$,

$\phi_{k+1} = (u + k)\pi$ et l'enroulement spontané conduit de molécules orientées suivant D sur la paroi inférieure à des molécules orientées suivant D' au contact de la paroi supérieure. La variation d'épaisseur entre e_{k+1} et e_k est indépendante de k et égale à $1/2 p_N$.

Pour des épaisseurs e comprises entre e_k et

e_{k+1} , la torsion totale reste constante pour satisfaire aux conditions aux limites ; avec l'hypothèse $p \leq p_N$, elle est égale à ϕ_{k+1} . Dans ces conditions le pas prend la valeur

$$p = \frac{2}{\phi_{k+1}} \pi \quad e = \frac{2}{u+k} e \quad ; \text{ en posant } \epsilon \text{ très petit et positif}$$

$$\text{pour } e_k + \epsilon \neq e_k \quad p = \frac{2}{u+k} e_k$$

Au passage de l'épaisseur e_k , le pas varie brutalement de la valeur $p_N = \frac{2}{u+k-1} e_k$ à la valeur $p = \frac{2}{u+k} e_k$; il varie ensuite de façon continue avec e pour atteindre la valeur $p = \frac{2}{u+k} e_{k+1} = p_N$, lorsque $e = e_{k+1}$. Au passage de l'épaisseur e_{k+1} , il tombe brusquement à la valeur $p = \frac{2}{u+k+1} e_{k+1} \dots$. Tout le long de surfaces cylindriques parallèles à l'axe hélicoïdal et s'appuyant sur des lignes de niveaux e_k , e_{k+1} etc... d'équidistance $\frac{p_N}{2}$ vont s'accoler des structures de pas très différent surtout si k est petit.

VII-3-3 Inexistence des "plans".

Les lignes de niveau ne sont pas dues à l'intersection de plans perpendiculaires à l'axe optique avec une face du coin comme l'a pensé GRANDJEAN ; ce sont les traces de surfaces de discontinuité parallèles à l'axe optique. Elles doivent être d'autant plus visibles que k est petit ; parallèles à l'axe hélicoïdal, elles doivent être également visibles que la mise au point soit faite sur la paroi inférieure ou supérieure de la préparation ; des phénomènes

de réflexion doivent expliquer que leur visibilité souvent mauvaise en lumière naturelle puisse être améliorée par un éclairage d'incidence convenable. Enfin aucun plan perpendiculaire à l'axe hélicoïdal ne jouit d'un rôle privilégié.

Toutes ces propriétés des surfaces de discontinuité sont conformes aux faits que révèle l'expérience. Elles restent inexpliquées dans l'hypothèse des "plans". Nous appelons ces surfaces de discontinuités des cloisons de GRANDJEAN.

VII-4 INFLUENCE SUR LE POUVOIR ROTATOIRE.

La meilleure justification du modèle structural proposé, va être apportée par l'étude du pouvoir rotatoire dans une préparation présentant des discontinuités. Les "plans" de GRANDJEAN ont été surtout regardés jusqu'à maintenant dans une fente de clivage de mica. C'est évidemment la façon la plus sûre et la plus facile de les obtenir mais c'est aussi dans ces conditions qu'ils sont le moins propres aux observations. La biréfringence du support cristallin vient troubler les phénomènes de polarisation rotatoire ; le minéral peut certes être amené à l'extinction entre nicols croisés mais on ne limite les perturbations qu'en renonçant à toute rotation ultérieure des nicols. Cette gêne est totalement éliminée dans les préparations que nous avons réalisées entre verres frottés ou bien entre lamelles de mica compensées et

collées sur un plan de verre et une lentille cylindrique. Ces préparations permettent le contrôle par l'expérience des conséquences qu'entraîne théoriquement pour le pouvoir rotatoire les distorsions périodiques de la structure hélicoïdale.

VII-4-1 Variation en dent de scie avec l'épaisseur.

Pour les mélanges étudiés la formule de De VRIES donnant le pouvoir rotatoire spécifique peut se ramener avec une assez bonne approximation à la formule $\rho = A p$ dans laquelle A est une constante pour une température et une longueur d'onde données. Si l'hypothèse d'une structure hélicoïdale à pas variable périodiquement est valable, la rotation β de la vibration lumineuse doit varier paraboliquement en fonction de l'épaisseur entre deux discontinuités puisque le pas est lui-même fonction directe de l'épaisseur : entre la discontinuité de rang k et celle de rang k + 1, par exemple,

$$\beta = A p e = A \left(\frac{2e}{u + k} \right) e = \text{Constante} \times e^2$$

Par ailleurs, la rotation β de la vibration lumineuse doit subir des variations brutales corrélatives de celles du pas au passage de l'épaisseur e par les valeurs e_k , e_{k+1} , etc... En effet, si on qualifie d'interne (indice I) le bord de la surface de discontinuité situé du côté de l'arête du coin et d'externe (indice E) son bord opposé, on trouve pour $e = e_k - \epsilon$

$$\beta_{Ik} = \rho e_k = A p e_k = \frac{2}{u+k-1} A e_k^2 = \frac{1}{2} A p_N^2 (u+k-1) = B (u+k-1) (*)$$

pour $e = e_k + \epsilon$,

$$\beta_{Ek} = \rho e_k = A p e_k = \frac{2}{u+k} A e_k^2 = \frac{1}{2} A p_N^2 \frac{(u+k-1)^2}{u+k} = B \frac{(u+k-1)^2}{u+k}$$

$$\text{d'où} \quad \beta_{Ik} - \beta_{Ek} = B \frac{u+k-1}{u+k}$$

Cette différence est toujours positive et tend vers B par valeurs inférieures quand k augmente.

La courbe représentant la rotation de la vibration en fonction de l'épaisseur est en dent de scie (voir fig. 14).

L'expérience faite en lumière monochromatique vérifie bien que $\beta_{Ik} > \beta_{Ek}$: quand on fait tourner un nicol pour déplacer les franges noires vers les épaisseurs croissantes on éteint le bord externe d'une discontinuité avant d'éteindre son bord interne (**). Ceci explique que les discon-

(*) - $B = \frac{1}{2} A p_N^2$ serait la rotation de la vibration lumineuse pour une épaisseur $\frac{1}{2} p_N$ dans une préparation de pas constant p_N .

(**) - 1) Il est difficile de mesurer cette différence avec exactitude et de faire une vérification quantitative. La différence $\beta_{Ik} - \beta_{Ek}$ est cependant nettement appréciable pour une vérification qualitative.

Dans le cas des mélanges benzoate de cholestérol - p-azoxyphénétol par exemple, pour $\lambda = 5461 \text{ Å}$ et $t^* = 130^\circ$, on trouve pour la constante A la valeur $15^\circ/\mu$. D'où dans le cas du mélange 10 % pour lequel $p_N = 1,70 \mu$

$$B = \frac{1}{2} A p_N^2 = \frac{15}{2} \times 2,89 \approx 22^\circ.$$

2) Dans l'hypothèse non développée ici et dans laquelle $\Delta\phi$ varie de part et d'autre de la valeur normale $\Delta\phi_N$, $\beta_{Ik} - \beta_{Ek}$ tend vers B par valeurs supérieures. Ceci conduit pour k petit, à des différences $\beta_{Ik} - \beta_{Ek}$ plus grandes que celles qu'il nous a semblé observer.

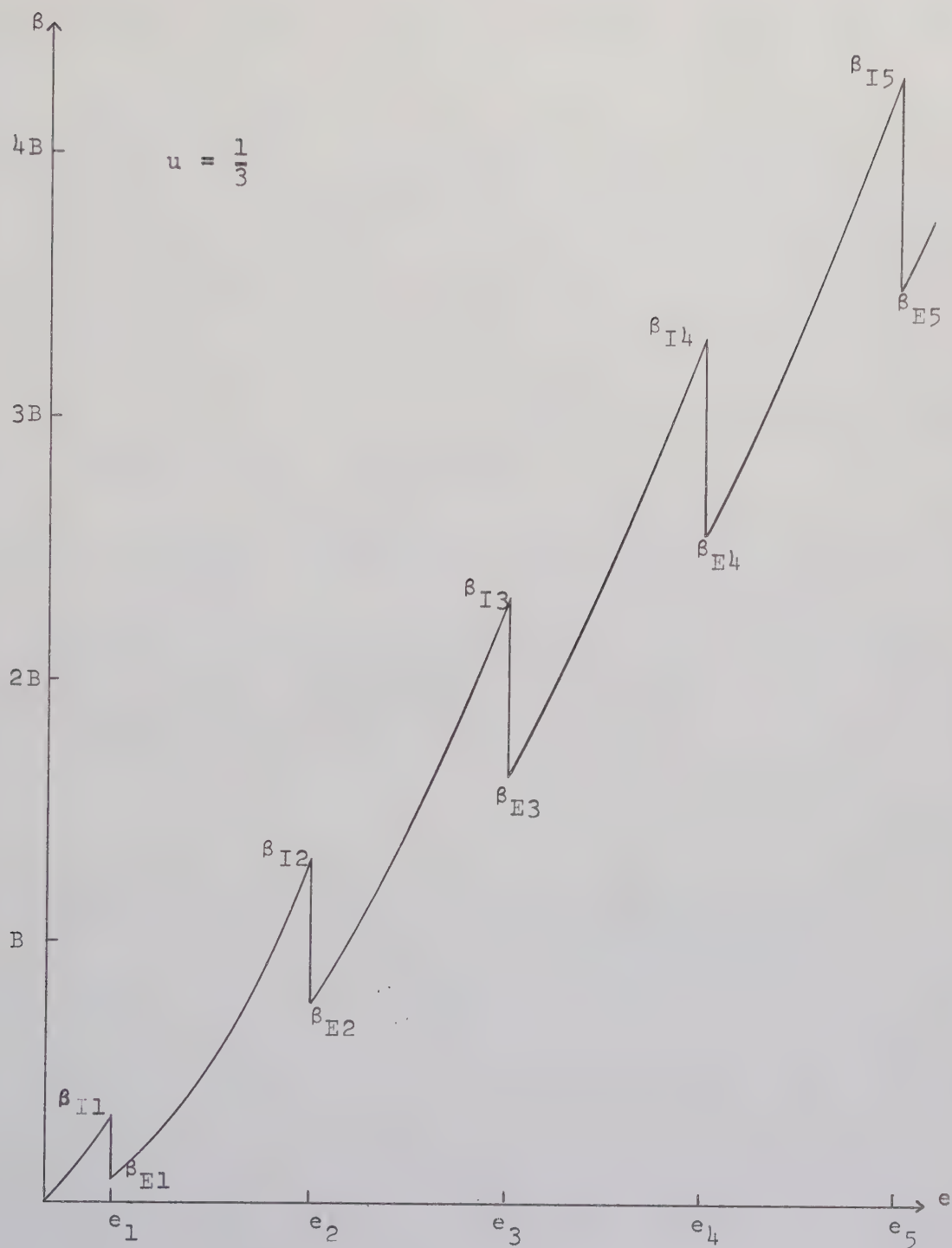


Figure I4 : Rotation de la vibration lumineuse en fonction de l'épaisseur dans une préparation cholestérique à pas variable.

tinuités soient surtout visibles en lumière blanche polarisée et pour de faibles épaisseurs. Des teintes différentes s'opposent des deux côtés d'une discontinuité et soulignent sa présence ; la différence entre les rotations de part et d'autre atteint rapidement sa valeur limite et la variation relative de la rotation diminue quand l'épaisseur augmente.

VII-4-2 Variation en dent de scie et dégradés de teintes.

Alors que la différence

$$\beta_{Ek+1} - \beta_{Ek} = B \left[\frac{(u+k)^2}{u+k+1} - \frac{(u+k-1)^2}{u+k} \right] = B \left[1 - \frac{1}{(u+k+1)(u+k)} \right] \text{ et}$$

tend rapidement vers B lorsque k augmente, la différence

$$\beta_{Ik+1} - \beta_{Ek} = B \left[u+k - \frac{(u+k-1)^2}{u+k} \right] = B \left(2 - \frac{1}{u+k} \right) \text{ lui est toujours supérieure et tend vers } 2 B.$$

La variation de la rotation entre le bord externe d'une discontinuité et le bord interne de la discontinuité suivante est plus importante qu'entre les deux bords de même nom de l'une et de l'autre.

Ainsi s'explique, par la combinaison de la variation parabolique de la rotation entre deux discontinuités et des chutes brutales, les dégradés de teintes en lumière blanche. Aux changements de couleurs qui se produisent dans le domaine compris entre deux cloisons et qui sont dus à de grandes variations de la rotation, vont s'opposer de simples modifications de nuances, causées par des variations moindres

de la rotation, entre les bords homologues de deux discontinuités voisines.

VII-4-3 Multiplication des franges.

Enfin comparons les rotations β_{Ik} et β_{Ek+1} à la rotation β_M correspondant à l'épaisseur $e_M = \frac{1}{2} (e_k + e_{k+1})$. Pour e_M la torsion est $\phi_{k+1} = (u+k)\pi$ et le pas $p_M = \frac{2}{u+k} e_M$ donc

$$\beta_M = A p_M e_M = \frac{A}{2(u+k)} (e_k + e_{k+1})^2 = B \frac{(2u + 2k-1)^2}{4(u+k)}$$

d'où

$$\beta_M - \beta_{Ik} = B \left[\frac{(2u + 2k-1)^2}{4(u+k)} - (u+k-1) \right] = B \frac{1}{4(u+k)}$$

et

$$\beta_{Ek+1} - \beta_M = B \left[\frac{(u+k)^2}{u+k+1} - \frac{(2u + 2k-1)^2}{4(u+k)} \right] = B \frac{3(u+k)-1}{4(u+k)(u+k+1)}$$

tend vers $B \frac{3}{4(u+k)}$

Quel que soit u , β_M n'est que légèrement supérieur à β_{Ik} et légèrement inférieur à β_{Ek+1} ; ces différences s'amenuisent rapidement quand k augmente.

Si la vibration qui a tourné de l'angle β_M se trouve être perpendiculaire au plan de section principale de l'analyseur, les vibrations qui ont tourné d'un angle voisin, à savoir $\beta_M \pm \Delta\beta$ sont quasiment éteintes. Si, opérant en lumière monochromatique, on amène une frange noire en e_M le bord intérieur de la discontinuité de rang k et le bord extérieur de la discontinuité de rang $k+1$ doivent être éteints eux aussi (figure I5). Ceci est encore vérifié par l'expérience. La photographie n° 3 montre une frange qui ne couvre

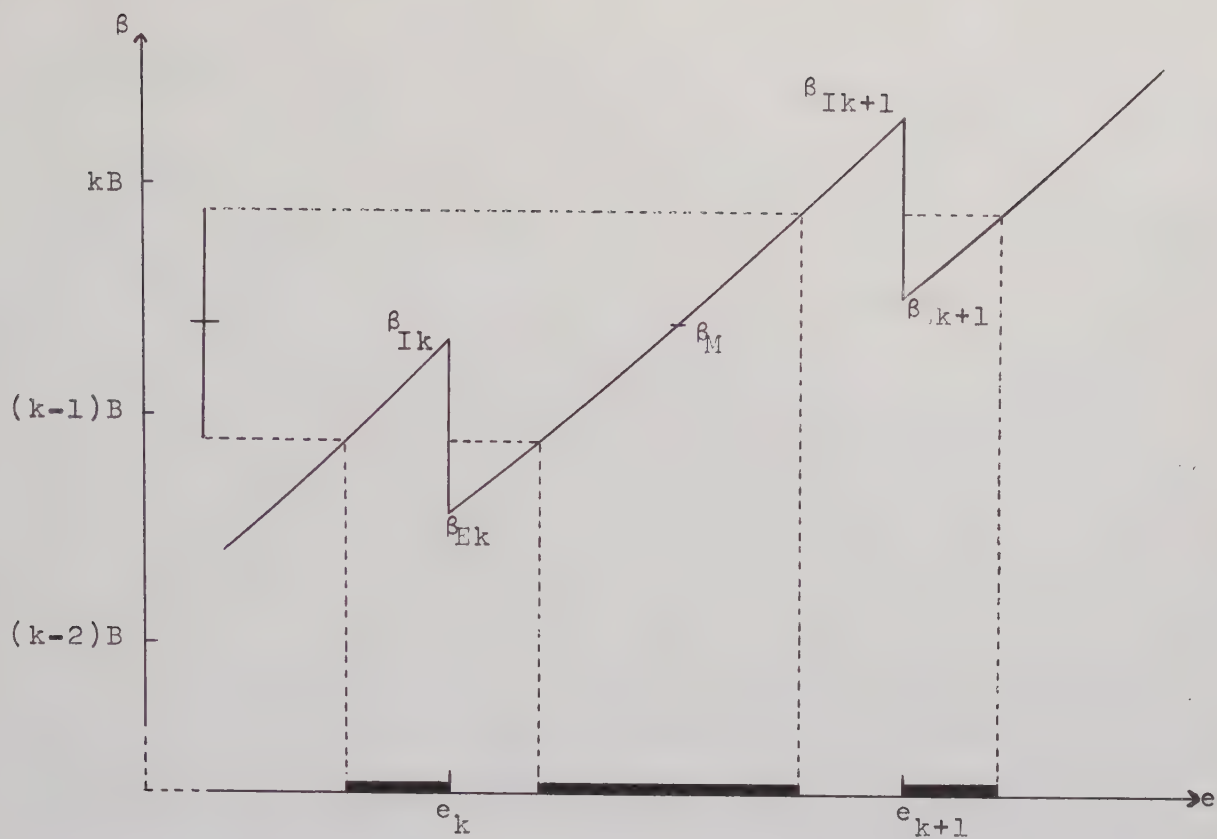


Fig. 15 et photo 3 : Préparation de p-cyanobenzalaminocinnamate d'amyle en lumière monochromatique polarisée. Une "frange noire de pouvoir rotatoire" est "détriplée". Ce phénomène est prévu par la courbe théorique.



pas tout l'intervalle entre deux discontinuités et qui déborde cependant de part et d'autre. Conformément à ce que laisse prévoir la courbe théorique (fig. I6), la rotation d'un nicol pour déplacer la frange centrale vers les épaisseurs croissantes par exemple, entraîne un élargissement de la zone noire côté extérieur de la discontinuité $k+1$ alors que la frange marginale côté intérieur de la discontinuité k s'accroche et vient buter sur une limite qu'elle ne peut franchir (photo 4). Les trois bandes noires correspondent à une même rotation : dans une préparation sans distorsion elles formeraient une seule frange. D'ailleurs, il n'est pas possible d'admettre qu'entre chaque frange d'un tel groupement il y ait une différence de rotation égale à π et qu'il ne s'agisse là que de franges indépendantes, ordinaires. Ce n'est qu'en considérant de tels ensembles de franges comme des franges détriplées que l'on retrouve, pour la préparation présentant des discontinuités, la valeur du pouvoir rotatoire de la préparation à pas constant.

VII-5 LES CLOISONS OU DISCONTINUITES DE GRANDJEAN.

Toutes les conséquences entraînées par l'hypothèse d'une structure hélicoïdale à pas variable et périodique sont vérifiées par l'expérience. Elles permettent de conclure à l'inexistence des "plans" de GRANDJEAN et à

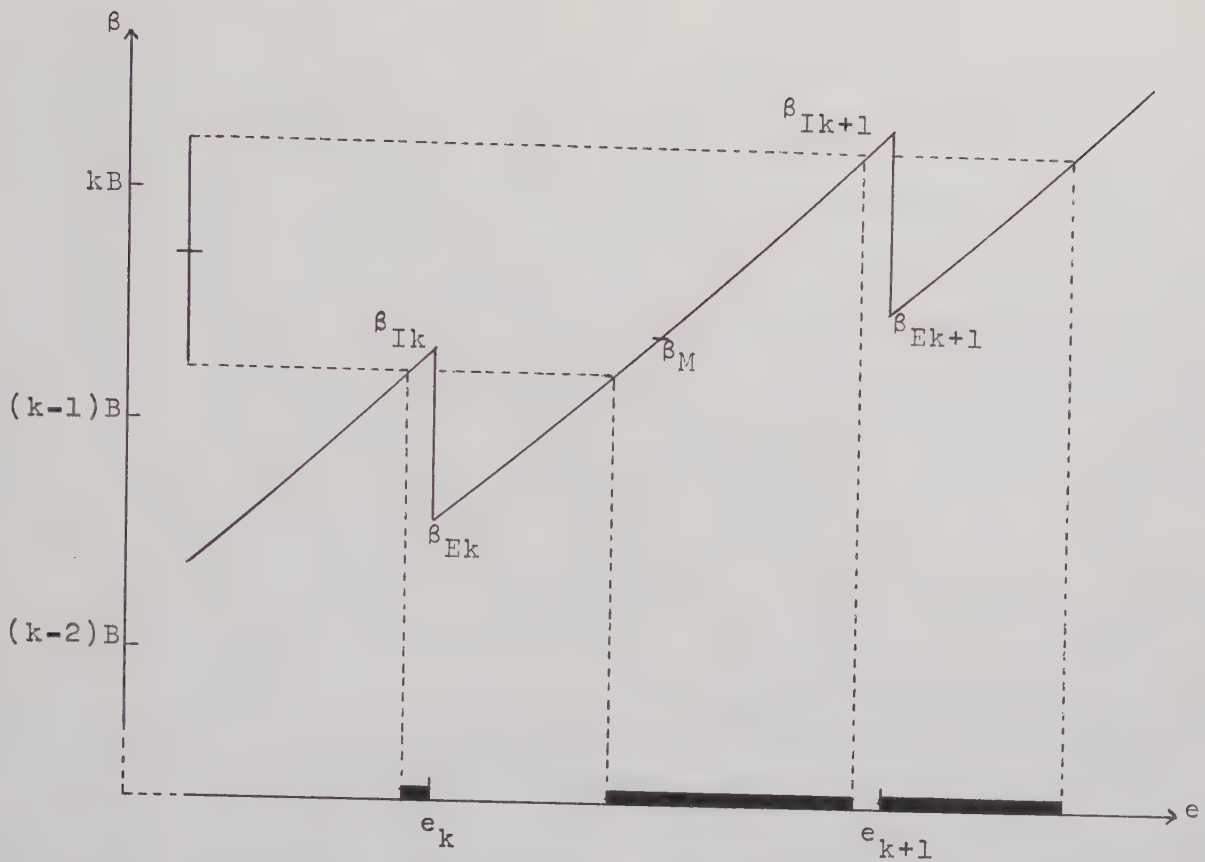


Fig. I6 et photo 4 : Le déplacement de la frange "détriplée" est bien celui prévu par la courbe théorique. La partie droite de la frange s'étend tandis que la partie gauche ne franchit pas la discontinuité de rang k .



l'existence dans les préparations cholestériques d'épaisseurs variables, de discontinuités que nous avons proposé d'appeler "cloisons" de GRANDJEAN, sans attacher évidemment à ce mot le sens de séparation matérielle. Les discontinuités de GRANDJEAN n'apparaissent que lorsque les molécules des couches limites obéissent à une orientation stricte. Il en résulte que l'on ne doit plus considérer une préparation réalisée dans ces conditions comme un monocristal-liquide.

Dans les lames nématiques épaisses l'influence orientatrice des parois ne s'étend guère au-delà des zones limitrophes et si l'on veut parfaire l'orientation dans la masse il faut avoir recours à un champ magnétique agissant en concordance avec les parois.

Nous avons supposé que dans les préparations cholestériques à pas variable, la distorsion était répartie uniformément suivant l'axe hélicoïdal. Il est possible, sans que rien de fondamental ne soit changé dans les conséquences que les molécules situées loin des parois ne subissent que partiellement les effets de la distorsion. La structure au sein de la préparation pourrait être plus régulière, c'est-à-dire plus proche de la normale, que dans le modèle descriptif et les perturbations se limiter aux zones proches des parois. Il faudrait pouvoir examiner une préparation cholestérique normalement à l'axe hélicoïdal.

CONCLUSIONS

Nous avons voulu, dans ce travail, vérifier la théorie de MAUGUIN-De VRIES dans ses conséquences sur le pouvoir rotatoire et trouver pour le phénomène connu sous le nom de "plans" de GRANDJEAN une interprétation plus satisfaisante que celle admise jusqu'ici.

I - Pour vérifier la formule établie par De VRIES sur le pouvoir rotatoire des lames cholestériques, il est nécessaire de connaître les indices des lamelles élémentaires et le pas de l'empilement hélicoïdal de ces dernières. Les mélanges d'un nématique et d'un cholestérique donnant des préparations à structure purement cholestérique, deux raisons nous ont incité à travailler sur de tels mélanges :

- ils permettent de faire varier le pas en changeant le titre.

- il est très difficile d'atteindre les indices de la lamelle cholestérique alors qu'il est facile d'obtenir ceux d'une lame nématique.

Nous avons dû tout d'abord préparer des p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle pensant pouvoir adopter pour l'ester actif (cholestérique) les indices de son isomère inactif (nématique) ; l'instabilité de ces produits n'a pas permis de dépasser le stade de la vérification qualitative.

Ensuite nous avons utilisé des mélanges de benzoate de cholestérol (cholestérique) et de p-azoxyphénétol (nématique) à faible teneur en benzoate de cholestérol pour pouvoir, en première approximation, prendre pour les indices des lamelles élémentaires, des valeurs déduites de celles déjà connues des indices du p-azoxyphénétol pur.

Pour tous ces mélanges, nous avons mesuré le pouvoir rotatoire en fonction de la longueur d'onde, de la température et du titre, suivant l'axe hélicoïdal de lames cholestériques réalisées entre un plan de verre et une lentille cylindrique ; les mesures étaient faites au microscope polarisant et par la méthode spectropolarimétrique de STUMPF.

Le pouvoir rotatoire est très élevé : il peut dépasser $100\ 000^{\circ}/\text{mm}$. Il varie beaucoup avec la température et la longueur d'onde, il augmente quand le titre en produit actif (le constituant cholestérique du mélange) diminue. Nous avons montré que cette variation est linéaire avec l'inverse du titre.

Le pouvoir rotatoire relatif, c'est-à-dire le

pouvoir rotatoire exprimé en prenant pour unité le pouvoir rotatoire correspondant à une longueur d'onde arbitrairement choisie, est indépendant de la température.

Nous avons mesuré le pas de l'empilement hélicoïdal pour ces mêmes mélanges à partir de l'équidistance des courbes de niveau que présentent dans certaines conditions les lames d'épaisseur variable.

Nous avons trouvé que le pas est proportionnel à l'inverse du titre en produit actif dans le domaine étudié ; une hypothèse simple sur l'arrangement des molécules permet d'expliquer ce résultat.

Tous les autres résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie de MAUGUIN-De VRIES. En effet,

- employée sous sa forme simplifiée (forme qu'on a le droit d'appliquer quand la longueur d'onde est petite par rapport à la longueur d'onde d'inversion et c'était le cas ici) la formule donnant le pouvoir rotatoire conduit pour le pouvoir rotatoire relatif à une expression indépendante de la température.

- cette même formule lie le pouvoir rotatoire et le pas par une relation de proportionnalité directe. Apparemment l'expérience montre simplement une variation linéaire de la rotation en fonction du pas ; mais il y a en fait proportionnalité, si, tenant compte de la théorie de MAIER et

SAUPE, on compare les divers mélanges à une même "température compensée".

L'écart est acceptable entre le pouvoir rotatoire observé et le pouvoir rotatoire calculé par la formule de De VRIES à partir des indices du p-azoxyphénétol et du pas . L'accord quantitatif est amélioré par une hypothèse sur l'inclinaison des molécules dans la lamelle élémentaire ; les différences faibles, compte-tenu des erreurs de mesure, mais néanmoins systématiques qui subsistent alors entre les résultats expérimentaux et ceux calculés doivent provenir d'une dispersion de biréfringence différente pour les mélanges et le p-azoxyphénétol pur.

II - Il avait paru d'autant plus évident lors de leur découverte en 1921 par GRANDJEAN que les courbes de niveau, dont on s'est précédemment servi pour déterminer le pas, étaient les intersections par une paroi de la préparation d'une famille de plans parallèles à l'autre paroi, équidistants et normaux à l'axe optique, qu'on avait préalablement imaginé l'existence de tels plans pour expliquer la réflexion sélective de la lumière par les lames cholestériques.

Malheureusement pour cette façon de voir, non seulement les "plans" de GRANDJEAN n'apportaient qu'une solution partielle au problème de la réflexion qu'ils prétendaient résoudre mais, par leur existence même, ils créaient de nou-

veaux points d'interrogation.

La théorie de De VRIES expliquant la réflexion sélective sans faire intervenir les "plans", il restait à interpréter le phénomène que GRANDJEAN avait réellement découvert.

Nous avons pu reproduire entre lames de verre frottées ce que l'on n'obtenait jusqu'ici avec autant de netteté que dans une fente de clivage d'un minéral.

Les conditions d'obtention du phénomène justifient l'hypothèse de distorsions imposées au milieu cholestérique par les limites de la préparation. Cette hypothèse conduit à l'existence de surfaces de discontinuité, parallèles à l'axe optique et s'appuyant sur une série de lignes de niveau ; ces surfaces que nous appelons des cloisons ou des discontinuités de GRANDJEAN jouissent de propriétés conformes à celles révélées par l'expérience et inexpliquées par les "plans".

La préparation présentant des cloisons de GRANDJEAN n'est plus un monocristal-liquide cholestérique ; elle a une structure hélicoïdale dont le pas varie périodiquement avec l'épaisseur. Le pouvoir rotatoire étant proportionnel au pas, la rotation de la vibration varie paraboliquement avec l'épaisseur entre deux discontinuités et subit des chutes brutales au passage de chaque cloison. Une telle loi de variation entraîne la démultiplication des franges de pouvoir rota-

toire ; nous avons pu mettre ce phénomène en évidence.

Enfin parmi les p-cyanobenzalaminocinnamates d'amyle, nous avons préparé le p-cyanobenzalaminocinnamate de méthyl-2-butanol racémique : il est nématique dans tout le domaine d'existence de la phase cristal-liquide. Ceci confirme que l'état cholestérique et l'état nématique ne sont qu'un même état sous deux formes .

En résumé, la théorie MAUGUIN-De VRIES, donne une bonne interprétation qualitative et quantitative des propriétés optiques des structures hélicoïdales cholestériques tout au moins dans les cas étudiés ici, où le pas est notablement plus grand que la longueur d'onde lumineuse.

BIBLIOGRAPHIE

- BERGMANN E.D. et PINCHAS S. (1950)
J. org. Chem., 15, 1184.
- BLOUT E.R. et SILVERMAN D.C. (1944)
J. amer. chem. Soc., 66, 1442.
- De BROGLIE M. et FRIEDEL Ed. (1923)
C.R. Acad. Sci. Paris, 176, 738.
- BROWN G.H. et SHAW W.G. (1957)
Chem. Rev. 57-6, 1049.
- CHATELAIN P. (1937)
Thèse, Paris.
- CHATELAIN P. (1943)
Bull. Soc. fr. Miner. Crist., 66, 105.
- CHATELAIN P. (1954)
Bull. Soc. fr. Miner. Crist., 77, 323.
- CHATELAIN P. et GERMAIN M. (1964)
C. R. Acad. Sci. Paris, 259, 127.
- CHATELAIN P. et PELLET O. (1950)
Bull. Soc. fr. Miner. Crist., 73, 154.
- DELORD P. et FALGUEIRETTES J. (1965)
C. R. Acad. Sci. Paris, 260, 2468.
- FRIEDEL G. (1922)
Ann. Phys. Fr., 2-18, 273.
- FRIEDEL G. (1923)
C. R. Acad. Sci. Paris, 176, 475.
- FRIEDEL G. et ROYER L. (1922)
C. R. Acad. Sci. Paris, 174, 1523 et 1607.

GRANDJEAN Fr. (1921)

C. R. Acad. Sci. Paris, 172, 71.

GRAY G.W. (1962)

Molecular Structure and the Properties of
Liquid Crystals.

Academic Press, London and New York.

GRIGNARD V. (1949)

Traité de Chimie Organique, Masson & Cie
5,684.

HUTH M.E. (1909)

Thèse, Halle.

LEHMANN O. (1900)

Ann. Phys. Dtsch., 2, 649.

MAIER W. et SAUPE A. (1959)

Z. Naturforsch., 14a, n° 10, 882.

MAIER W. et SAUPE A. (1960)

Z. Naturforsch., 15a, n° 4, 287.

MATHIEU J.P. (1938)

Bull. Soc. fr. Miner. Crist., 61, 174.

MAUGUIN Ch. (1934)

In "Traité de Chimie Organique",
(V. Grignard) 1,81.

SCHENK R. (1909)

Yahrb. Radioakt. Elektr., 6, 606.

STUMPF F. (1911)

Thèse, Göttingen.

De VRIES Hl. (1951)

Acta Crist., 4, 219.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le 26 SEPT 1966

Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le 22 SEPT 1966

Le Doyen de la Faculté
des Sciences,

